



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA



Biomassas alternativas para a produção de bio- óleo por pirólise catalisada

Nicole Alexandra Leitão de Jesus
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientadores:

Prof.^a Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias
Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Prof.^a Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Prof.^a Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Dezembro de 2017



Biomassas alternativas para a produção de bio- óleo por pirólise catalisada

Nicole Alexandra Leitão de Jesus
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientadores:

Prof.^a Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias
Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Prof.^a Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes
Prof.^a Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Dezembro de 2017

Este trabalho foi escrito em desacordo com o novo acordo ortográfico

Agradecimentos

Em primeiro lugar, tenho que agradecer aos meus pais, Carla e Paulo, por todos os sacrifícios que fizeram por mim e por todo o apoio e ajuda, sem nunca duvidarem das minhas capacidades. Ao meu irmão Mauro também pela força e optimismo. Sem eles, nada disto teria sido possível.

Tenho que agradecer sobretudo à minha orientadora, a Professora Ana Paula Soares Dias, por todo o apoio, esforço, carinho e simpatia que teve para comigo, e pela valiosa orientação e informações que me transmitiu, fundamentais ao desenvolvimento do meu trabalho final de mestrado.

Agradeço também ao meu orientador, o Professor Jaime Filipe Borges Puna, pela orientação, ensinamentos, disponibilidade e amizade, que foram também decisivos para a concretização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, à Marta, Mónica, Tânia, Daniela e Marcelo obrigada pela recepção e companhia, por todo o apoio e ajuda, e boa disposição. Tornaram-se bons amigos e foram, sem dúvida, muito importantes nesta fase.

A todos os meus amigos, em especial aqueles que me acompanharam ao longo de todo o meu percurso académico e nesta fase de realização da tese. À Andreia, Patrícia, Ana Sofia, Marta, Sara e Rodolfo, obrigado por todo o apoio incondicional, motivação e incentivo, e por estarem sempre presentes, nos bons e nos maus momentos. Sem vocês seria tudo muito mais complicado.

Resumo

Numa sociedade simultaneamente dependente de energia e consciente dos efeitos nefastos dos combustíveis fósseis, urge a necessidade de encontrar fontes renováveis e com baixo impacto ambiental.

Estudou-se a produção de biocombustíveis por pirólise de resíduos alimentares como cascas de batata e de frutas, cascas de frutos secos e borras de café e chá. Para melhorar a qualidade da fracção líquida obtida (bio-óleo) recorreu-se ao uso de catalisadores. Realizaram-se ensaios de pirólise catalisada na presença de carbonatos alcalinos (sódio, lítio e cálcio). Usaram-se ainda desperdícios da indústria de pedras ornamentais, pó de mármore e calcário e da indústria de extração da bauxite bem como um catalisador desactivado duma unidade industrial de FCC.

A biomassa recolhida foi lavada, seca e reduzida a pó num triturador com laminas de aço e caracterizada por termogravimetria (N_2), para simular o processo de pirólise. As amostras mostraram velocidades máximas de decomposição térmica em torno dos 400°C, sendo essa a temperatura seleccionada para os ensaios de pirólise. Os termogramas permitiram uma análise semi-quantitativa da composição das biomassas (humidade, lenhocelulósicos, amidos e óleos).

Os ensaios de pirólise em reactor de leito fixo mostraram produções de bio-óleo inferiores a 40% (massa), com rendimentos superiores para as biomassas com maiores teores em açúcares como as cascas de batatas. Estas biomassas conduzem a bio-gás com teores superiores em alcanos de maior cadeia carbonada (C_4). Nas condições testadas os carbonatos alcalinos comportam-se como promotores de processos de gaseificação enquanto os resíduos da extração da bauxite, com carácter ácido, promovem a formação de compostos aromáticos (fracção líquida).

Os bio-óleos produzidos foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho para a identificação dos grupos funcionais presentes (alcanos, ácidos carboxílicos, ésteres, aromáticos e fenóis). A fracção volátil dos bio-óleos foi avaliada por destilação simulada por termogravimetria. O *bio-char* produzido foi caracterizado por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante.

Palavras chave: energia renovável, biomassa, resíduos alimentares, pirólise, termogravimetria, catalisadores

Abstract

In a society that is both energy dependent and aware of the harmful effects of fossil fuels, it is crucial to find renewable energy sources with low environmental impact.

The biofuels production by pyrolysis of alimentary wastes was carried out using collected residues such as potato and fruits peels, nutshells and tea and coffee grounds. To improve the quality of the liquid fraction (biooil) the pyrolysis was conducted in the presence of alkali carbonate catalysts (Na, Li and Ca). Wastes from ornamental stones industry (marble and limestone) and from bauxite extraction were also used as catalysts, along with a spent catalyst from a FCC unit.

The collected biomasses were washed and dried (except nutshells) and reduced to powder in a steel blade grinder. The biomasses were characterized by thermogravimetry in an inert atmosphere to simulate the pyrolysis process. All samples showed maximum thermal decomposition rates around 400°C and, this temperature was selected for the pyrolysis tests. The thermograms allowed a semi-quantitative analysis of biomass composition (moisture, lignocellulosic, starch and oils).

Pyrolysis tests in a fixed bed reactor showed biooil yields below 40% (mass) with higher yields for biomasses with higher contents in sugars such as potato peel. These biomasses lead to biogas with higher contents in alkanes with larger carbon chain (C₄). In the tested conditions, alkaline carbonates behave as gasification promoters while acid bauxite residues promote the formation of aromatic compounds (liquid fraction).

The produced bio-oils were characterized by infrared spectroscopy to identify the functional groups (alkanes, carboxylic acids, esters, aromatics and phenols). The bio-oils volatile fraction was assessed by simulated distillation by thermogravimetry. The bio-char produced was characterized by thermogravimetric analysis in an oxidizing atmosphere.

Keywords: *renewable energy, biomass, alimentary wastes, pyrolysis, thermogravimetry, catalysts*

Conteúdo

Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Figuras	xix
1. Objectivos	1
2. Introdução	3
2.1. Contextualização	3
2.1.1. Consumo de combustíveis fósseis e emissões de CO ₂	3
2.1.2. Biorefinaria e biocombustíveis.....	8
2.2. Biomassa	11
2.2.1. Recursos de biomassa	13
2.2.2. Constituição da biomassa	14
2.2.3. Propriedades físico-químicas da biomassa.....	23
2.2.4. Processos de conversão da biomassa	27
2.3. Pirólise.....	30
2.3.1. Diferentes processos de pirólise	33
2.3.2. Tipos de reactores de pirólise	36
2.4. Bio-óleo de pirólise.....	37
2.4.1. Características do bio-óleo de pirólise	37
2.4.2. Upgrading do bio-óleo de pirólise	39
2.4.3. Aplicações do bio-óleo de pirólise	42
3. Parte Experimental.....	43
3.1. Biomassa utilizada.....	43
3.2. Termogravimetria.....	44
3.2.1. Instrumentação e operação	48
3.3. Pirólise.....	50
3.4. Técnicas de caracterização dos produtos de pirólise.....	54
3.4.1. Espectroscopia do infravermelho por reflectância difusa (ATR-FTIR).....	54
4. Resultados Experimentais	57
4.1. Termogravimetria.....	57
4.1.1. Determinação do conteúdo lignocelulósico	57
4.2. Pirólise.....	60

4.2.1.	Rendimento em produtos de pirólise.....	60
4.2.2.	Análise ao bio-óleo de pirólise.....	65
4.2.2.1.	ATR-FTIR.....	65
4.2.3.	Análise ao produto sólido (<i>bio-char</i>).....	75
4.2.3.1.	Termogravimetria.....	76
5.	Conclusões e perspectivas futuras.....	81
	Bibliografia	83
	Anexos	91

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AIE	Agência Internacional de Energia
Bio-char	Carvão de pirólise
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DME	Dimetil Éter
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Flame Ionization Detector
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
GEE	Gases com Efeito de Estufa
HDO	Oxidação desidrogenante
HHV	High Heating Value
HNCO	Ácido Isocianínico
HTL	Hydrothermal liquefaction
HV	Heating Value
LG	Levoglucosan
LHV	Lower Heating Value
OCDE	Organização para cooperação e desenvolvimento económico
OPEC	Organisation of the Petroleum Exporting Countries
PC	Poder Calorífico
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
TCC	Tecnologias de Conversão Termoquímica
TG	Thermogravimetry
TGA	Thermogravimetry Analysis
TMA	Thermomechanical Analysis
UE	União Europeia

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Gerações dos biocombustíveis secundários de acordo com a matéria-prima usada (adaptado de ^[21] ^[20]).....	10
Tabela 2 - Potenciais benefícios dos biocombustíveis (adaptado de ^[20] ^[26]).	12
Tabela 3 - Energia renovável versus energias fósseis: de múltiplas fontes de biomassa para combustíveis e produtos energéticos (adaptado de ^[3]).	15
Tabela 4 - Teores de celulose, hemicelulose e lenhina para algumas biomassas lignocelulósicas.	17
Tabela 5 - Componentes minerais típicos presentes na biomassa lignocelulósica (adaptado de ^[39]).	23
Tabela 6 - Teores de Humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo (%mássica) de alguns tipos de biomassa lignocelulósica e outros combustíveis	25
Tabela 7 - Análise elementar (em % mássica) de algumas tipologias de biomassa e outros combustíveis.....	26
Tabela 8 - Comparação dos processos de Liquefação e Pirólise (adaptado de ^[24] ^[61]).	29
Tabela 9 - Parâmetros de operação típicos e produtos dos vários processos de pirólise (adaptado de ^[38]).	35
Tabela 10 - Composição elementar típica do bio-óleo e do petróleo bruto (adaptado de ^[103]). .	39
Tabela 11 - Grupos funcionais e classes de componentes identificáveis no espectro FTIR (daptado de ^[127]).....	55
Tabela 12 - Massa da biomassa e dos produtos líquido, gasoso e sólido obtidos nos ensaios de pirólise catalítica e pirólise não catalítica, realizados a 400 °C.....	91
Tabela 13 - Rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise não catalítica, a 400 °C, para cada amostra de biomassa.	92
Tabela 14 - Rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica, a 400 °C para cada amostra de biomassa, realizados com carbonatos alcalinos.	92
Tabela 15 - Rendimentos (% mássica) dos produtos de pirólise catalítica e não catalítica, realizada a 400 °C, para a amostra de mistura de biomassa.	92

Tabela 16 - Valores da fracção volátil do bio-óleo obidos através da destilação simulada por Termogravimetria (TG).....	93
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Lista de Figuras

Figura 1 - Emissões de gases com efeito de estufa por actividade económica, UE-28, 2014 (mil toneladas de equivalentes de CO ₂) (adaptado de ^[8]).	4
Figura 2 - Total das emissões de gases com efeito de estufa, EU-28, 1990-2015 (adaptado de ^[9]).	5
Figura 3 - Emissões de gases de efeito estufa, por sector-fonte, EU-28, em 2015 (adaptado de ^[9]).	5
Figura 4 - Produção Mundial de Petróleo por região (adaptado de ^[10]).	6
Figura 5 - Procura de Petróleo por regiões geográficas (adaptado de ^[10]).	6
Figura 6 –Tecnologia sustentável numa biorefinaria integrada (adaptado de ^[3]).	8
Figura 7 - Potenciais biomassas para produção de biocombustíveis na Europa e diversas áreas para a procura de combustíveis para transportes (adaptado de ^[12]).	9
Figura 8 - Bicomcombustíveis para transportes, produzidos a partir de fontes renováveis e a partir de petróleo, e respectivo uso nos motores dos veículos (adaptado de ^[24]).	11
Figura 9 – Captura de CO ₂ através do processo de fotossíntese (adaptado de ^[3]).	13
Figura 10 - Estrutura da biomassa lignocelulósica (adaptado de ^[36]).	16
Figura 11 - Estrutura química da celulose (adaptado de ^[7]).	18
Figura 12 - Principais componentes da hemicelulose (adaptado de ^[39]).	19
Figura 13 - Estrutura química parcial da xilana (adaptado de ^[41]).	20
Figura 14 - Estrutura química da lenhina (adaptado de ^[18]).	21
Figura 15 - Estruturas dos álcoois e das respectivas unidades monoméricas, p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) (adaptado de ^[18]).	21
Figura 16 - Monossacarídeo de D-glucopirranose em forma de anel, que se encontra na configuração α ou β (adaptado de ^[43]).	22
Figura 17 - Fraccionamento dos produtos de pirólise de biomassa (adaptado de ^[22]).	31
Figura 18 - Decomposição primária da celulose de acordo com o mecanismo Waterloo (adaptado de ^[84]).	33
Figura 19 - Composição química do bio-óleo da biomassa lignocelulósica e as respectivas moléculas mais abundantes de cada um dos componentes (adaptado de ^[82]).	37

Figura 20 – Resíduos alimentares estudados, após secagem.	44
Figura 21 - Exemplo de um gráfico resultante de uma análise TG (adaptado de ^[112]).	45
Figura 22 - Exemplo de gráfico de análise TG e respectivo gráfico de DTG (adaptado de ^[112]).	46
Figura 23 - Curva DTG da análise termogravimétrica da biomassa (casca de noz) obtida no trabalho experimental (atmosfera inerte, N ₂ , e velocidade de aquecimento de 25 °C/min).	47
Figura 24 - Esquema do instrumento geral usado nas análises termogravimétricas da biomassa (adaptado de ^[120]).	50
Figura 25 - Reactor (coluna vertical) utilizado nos ensaios de pirólise.	51
Figura 26 - Representação da instrumentação utilizada nos ensaios de pirólise (adptado de ^[121]).	52
Figura 27 - Representação do reactor e bio-char produzido após os ensaios de pirólise.	52
Figura 28 - Diagrama esquemático do cromatógrafo gasoso (adaptado de ^[129]). Erro! Marcador não definido.	
Figura 29 - Curva DTG da análise termogravimétrica da biomassa (casca de frutos secos e mistura de biomassa) obtida no trabalho experimental, em atmosfera inerte, N ₂	57
Figura 30 - Curvas DTG da análise termogravimétrica às amostras de biomassa (borras de café e chá, e de celulose, usada como referência), obtidas no trabalho experimental, em atmosfera inerte, N ₂	58
Figura 31 - Curvas DTG da análise termogravimétrica das cascas de frutas (banana, laranja), casca de batata branca e batata doce, e de amido (usado como referência), em atmosfera inerte, N ₂	59
Figura 32 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise não catalisada, a 400 °C, às amostras de biomassa individuais.	61
Figura 33 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada, a 400 °C, realizadas com carbonatos alcalinos.	62
Figura 34 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada, a 400 °C, realizados à mistura chá+café e às amostras individuais de café e de chá.	63

Figura 35 – Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada com resíduos industriais e pirólise não catalisada, a 400 °C.	64
Figura 36 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada, a 400°C, das amostras individuais de biomassa.	66
Figura 37 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada, a 400°C, das amostras individuais de biomassa.	66
Figura 38 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos, a 400°C, das amostras de biomassa.	67
Figura 39 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos, a 400°C, das amostras de biomassa.	68
Figura 40 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com resíduos industriais, a 400°C, das amostras da mistura de biomassa.	69
Figura 41 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com resíduos industriais, a 400 °C, das amostras da mistura de biomassa.	69
Figura 42 – Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise não catalítica, a 400 °C, das cascas de frutos secos.	71
Figura 43 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das cascas de batata branca e batata doce.	71
Figura 44 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das cascas de banana e laranja, e mistura.	72
Figura 45 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das borras de café e chá, e mistura.	72
Figura 46 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com os resíduos industriais) e não catalítica, a 400 °C, das amostras de mistura de biomassa.....	73
Figura 47 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada e catalisada (com Li_2CO_3 e CaCO_3).	74
Figura 48 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos.	74
Figura 49 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos.	75
Figura 50 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C das cascas de banana e laranja, e mistura.	76

Figura 51 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C das amostras cascas de batata branca e batata doce.....	77
Figura 52 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise não catalítica, a 400 °C, das cascas de amêndoa, noz, avelã, e borras de café e de chá.....	77
Figura 53 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise catalítica (com resíduos industriais) e não catalítica, a 400 °C, da amostra de mistura de biomassa.	78
Figura 54 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos), a 400 °C, da mistura de chá+café.....	79

1. Objectivos

A elaboração do presente trabalho final de mestrado visou o estudo de biomassas alternativas para a produção de bio-óleo através de um processo de pirólise catalisada. Optou-se pelo uso de biomassa proveniente de resíduos alimentares: casca de batata, de frutas e de frutos secos e ainda borras de chá e café. A biomassa recolhida foi lavada (excepto as cascas de frutos secos), seca e reduzida a pó num triturador de laminas de aço. As amostras de granulometria inferior a 750 μm foram analisadas por termogravimetria, de modo a avaliar a sua composição e o perfil de decomposição térmica em atmosfera inerte. Os termogramas permitiram inferir a temperatura para a realização dos ensaios de pirólise.

Os ensaios de pirólise foram realizados em escala laboratorial em reactor de leito fixo, com o objectivo de produzir um produto líquido, o bio-óleo, que possa ser usado como matéria-prima numa biorefinaria. Para melhorar a qualidade do bio-óleo (reduzir a acidez e o teor em oxigénio) foram realizados ensaios de pirólise catalítica, usando carbonatos alcalinos e materiais residuais da indústria de pedras ornamentais (pedras calcárias) e da indústria de extracção de bauxite como catalisadores.

O bio-óleo foi analisado com espectroscopia de infravermelho por reflectância (*FTIR*) para avaliar os grupos funcionais (ácidos, aromáticos entre outros) existentes. A fracção volátil dos bio-óleos ($T < 325^\circ\text{C}$) foi determinada por simulação da destilação por termogravimetria. O produto sólido (*bio-char*) foi analisado por termogravimetria em atmosfera oxidante, com o objectivo de avaliar também a sua qualidade para posteriores e respectivas aplicações comerciais.

Este trabalho foi alvo de uma apresentação oral, após arbitragem científica, no XXIII Encontro Galego-Português de Química, o qual decorreu em Ferrol, Espanha, entre os dias 15 a 17 de novembro de 2017, intitulada “*Low Temperature Catalyzed Pyrolysis of Alimentary Waste Biomass*”, cujo resumo foi publicado no livro de abstracts do referido evento.

2. Introdução

2.1. Contextualização

2.1.1. Consumo de combustíveis fósseis e emissões de CO₂

O consumo global de energia tem vindo a crescer continuamente devido ao aumento da população e industrialização ^[1]. Actualmente, os mercados mundiais de energia dependem fortemente dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo bruto e gás natural) como fontes de energia. Estes são usados como matérias-primas nas mais variadas indústrias, para produzir múltiplos produtos como combustíveis para motores de combustão, produtos da indústria da química fina, produtos farmacêuticos, detergentes, fibras sintéticas, plásticos, pesticidas, fertilizantes, lubrificantes, solventes, ceras, coque, asfalto, entre outros ^[2]. Os recursos energéticos baseados nos combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, são responsáveis por cerca de três quartos do consumo de energia primária do mundo, correspondendo a 33, 24 e 19%, respectivamente ^[3].

No entanto, esses recursos fósseis não são considerados sustentáveis do ponto de vista económico, ecológico e ambiental. Uma vez que são necessários milhões de anos para formar combustíveis fósseis na terra, as suas reservas são finitas e sujeitas a esgotamento à medida que são consumidas ^[4]. Adicionalmente, a utilização destes combustíveis tem provocado problemas globais relacionados com alterações climáticas, como a poluição atmosférica em áreas urbanas, devido em parte ao aumento das emissões de gases com efeito de estufa (especialmente CO₂), poluição da água, por derramamentos de petróleo e aumento do consumo de energia ^{[1] [5] [6] [7]}, etc. De entre os gases com efeito de estufa, o dióxido de carbono (CO₂) é aquele que mais emissões para a atmosfera acarreta, estando presente em elevada concentração. Em 2014, os sectores de agricultura, silvicultura e a pesca foram os únicos em que as emissões de metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) (expressas em equivalentes de CO₂) foram superiores às do dióxido de carbono (figura 1) ^[8].

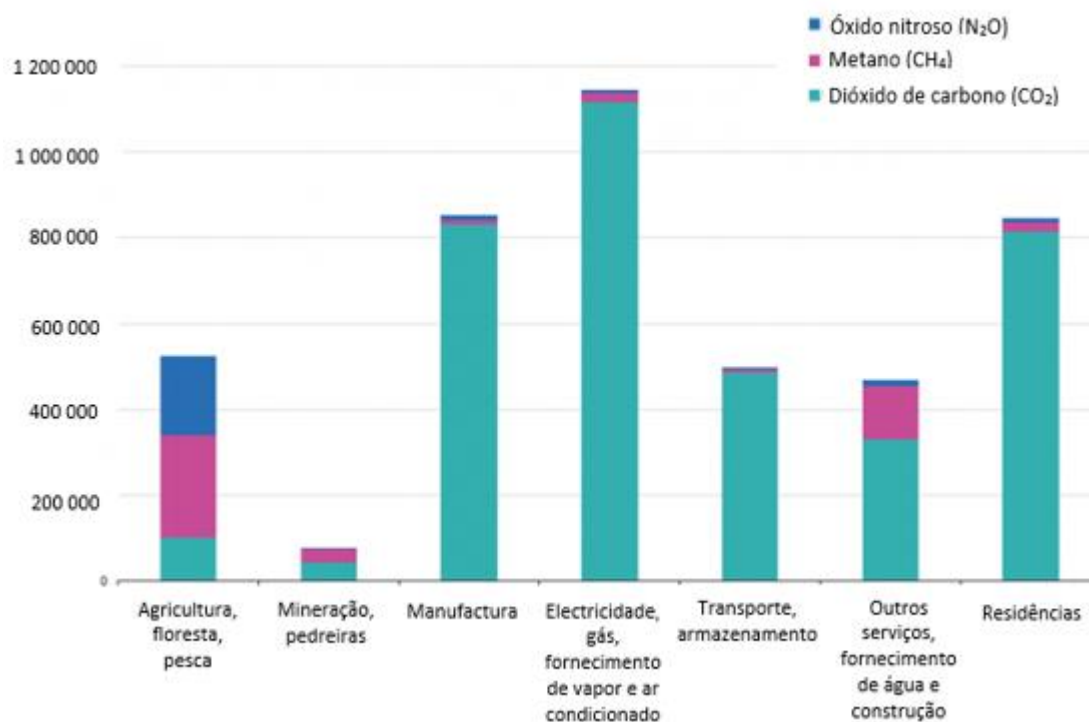


Figura 1 - Emissões de gases com efeito de estufa por actividade económica, UE-28, 2014 (mil toneladas de equivalentes de CO₂) (adaptado de ^[8]).

Em 2015, as emissões de gases com efeito de estufa na UE-28 diminuíram 22% em comparação com os níveis de 1990, representando uma redução absoluta de 1 265 milhões de toneladas de equivalentes de CO₂. Este resultado coloca a UE no caminho para superar a meta de 2020, que é reduzir as emissões de gases com efeito de estufa em 20% até 2020 e em 40% até 2030 em comparação com 1990. A figura 2 mostra que houve uma tendência geral de queda nas emissões de GEE durante o período 1990-1999. No ano 2009, registou-se uma forte queda nessas mesmas emissões, como consequência da crise financeira e económica global. As emissões aumentaram em 2010 e diminuíram novamente a partir de 2011. Em 2015, as emissões de GEE aumentaram pela primeira vez desde 2010 em 0,6% (28,1 milhões de toneladas de equivalentes de CO₂), comparando com 2014 ^[9].

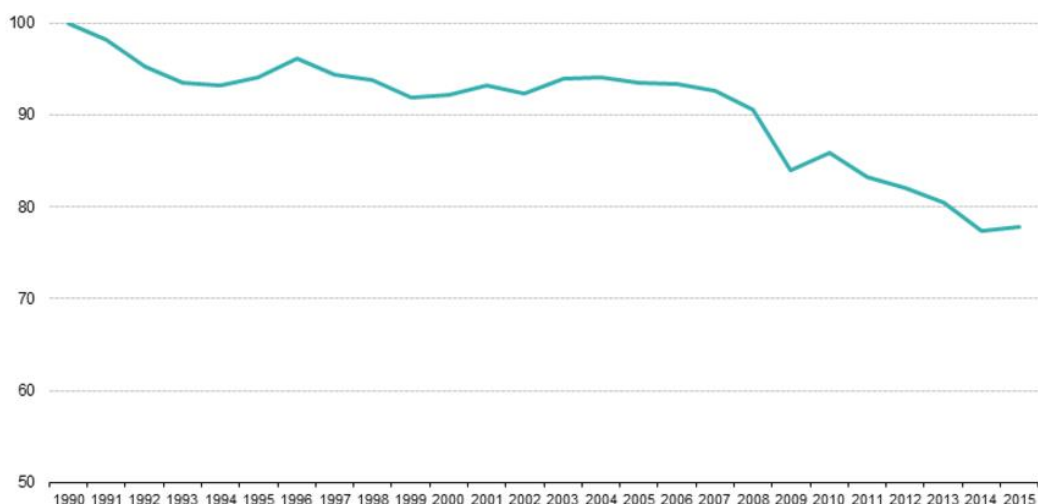


Figura 2 - Total das emissões de gases com efeito de estufa, EU-28, 1990-2015 (adaptado de ^[9]).

A figura 3 mostra as emissões de gases com efeito de estufa da UE-28 divididas pelos principais sectores económicos. A queima dos combustíveis e as correspondentes emissões (excluindo o sector dos transportes) são responsáveis por 56% das emissões de gases de efeito estufa da UE-28 em 2015. A combustão dos combustíveis para transporte (incluindo a aviação internacional) é o segundo sector mais importante, com 23% em 2015. As emissões de gases com efeito de estufa provenientes da agricultura contribuem com 10% para as emissões totais de gases com efeito de estufa da UE-28. Os processos industriais e uso do produto final contribuem com mais 8%. A gestão dos resíduos contribui com 3% ^[9].

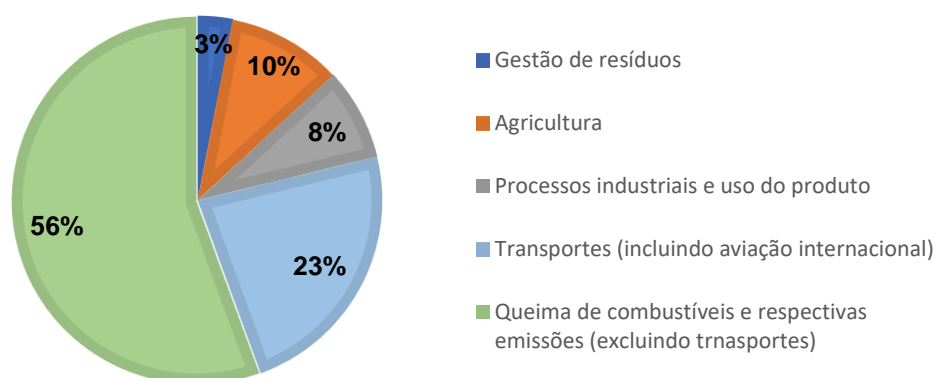


Figura 3 - Emissões de gases de efeito estufa, por sector-fonte, EU-28, em 2015 (adaptado de ^[9]).

De acordo com os dados do balanço energético mundial, o petróleo continua a ser o combustível mais utilizado, tendo aumentado 1,4% a partir de 2013. Em 2015, a produção mundial de petróleo aumentou cerca de 3% relativamente a 2014, representando um crescimento constante na OCDE e OPEP e um crescimento médio menor noutros países produtores (figura 4) ^[10].

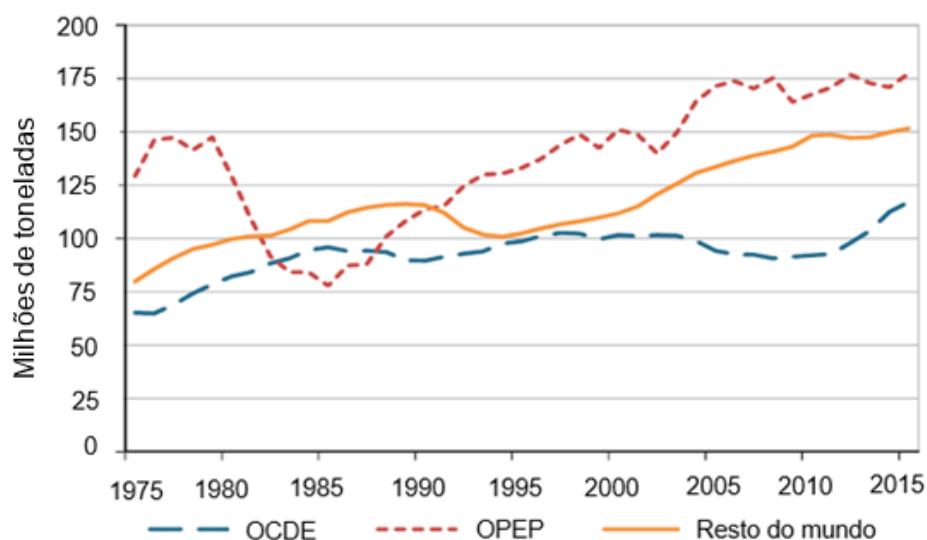


Figura 4 - Produção Mundial de Petróleo por região (adaptado de ^[10]).

Quanto à procura de petróleo, em 2014, o seu crescimento foi impulsionado por países que não pertencem à OCDE, representando a maior parcela da procura mundial de petróleo (52% em 2014), e diminuiu moderadamente para os países da OCDE (figura 5) ^[10].

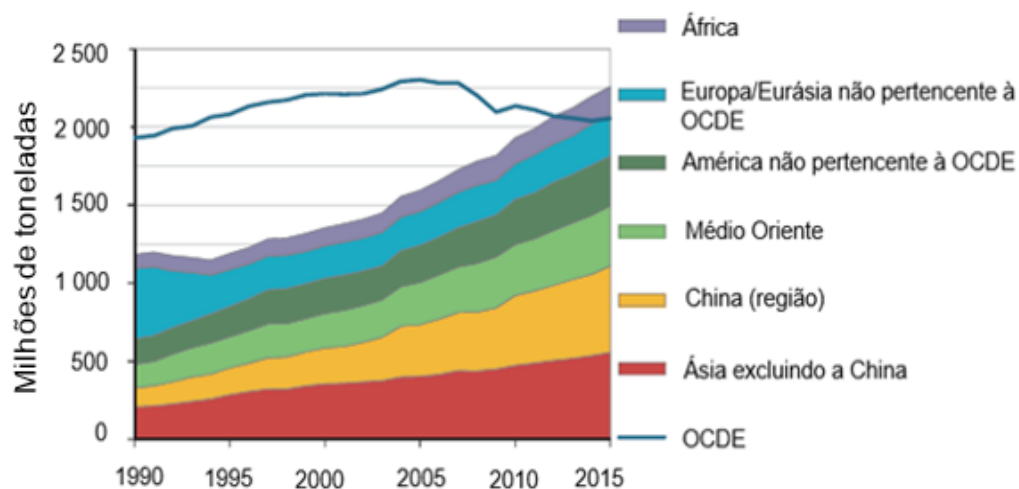


Figura 5 - Procura de Petróleo por regiões geográficas (adaptado de ^[10]).

Neste sentido, considera-se importante o aumento da eficiência do uso de energia através da implantação de tecnologias renováveis, eficientes e sustentáveis, que sejam menos dispendiosas e sejam capazes de utilizar recursos energéticos mais abundantes, mais baratos, e com baixos impactos ambientais, ou seja, que permitam substituir facilmente o uso dos combustíveis fósseis ^[1]. Deste modo, o problema energético actual pode ser solucionado através de combustíveis alternativos e de fontes de energia renovável, que serão usados para necessidades de energia primária ^[11]. Estas fontes de energia renováveis contribuem para uma pequena fração ($\approx 8\%$) do consumo geral global de energia da UE, representando o terceiro maior consumidor global com 15%, após os EUA (19,5%) e a China (16,4%) ^[12]. A partir de 2015, as energias renováveis forneceram cerca de 19,3% do consumo de energia final global e o crescimento da capacidade e produção continuou em 2016 ^[13]. Por exemplo, a produção de biocombustíveis líquidos ou gasosos contribui para a redução da procura de petróleo com potenciais benefícios, solucionando problemas associados à emissão de gases com efeito estufa, segurança energética, sustentabilidade e custo de produção ^[1].

As tecnologias das energias renováveis são diversas e podem servir toda a gama de necessidades de serviços energéticos ^[1]. As fontes de energia renováveis que são capazes de substituir os combustíveis fósseis consistem nas energias eólica, solar, geotérmica, hidroeléctrica, das ondas e marés, fotovoltaica e da biomassa ^[14]. Actualmente, a biomassa é considerada o recurso sustentável mais comum e abundante para a produção de energia renovável. Deste modo, apresenta grande potencial e vários benefícios sociais e ambientais como fonte de energia regenerativa, permitindo a redução de gases com efeito de estufa ou gases contaminantes, como o CO₂ e o SO₂, respectivamente, tornando-se numa solução para o esgotamento dos combustíveis fósseis. Assim, a utilização sustentável destes recursos é de grande importância a partir das perspectivas económicas e ambientais ^[15] ^[16]. De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), a energia proveniente da biomassa representa cerca de 14% do total de fornecimento de energia primária no mundo ^[17].

2.1.2. Biorefinaria e biocombustíveis

Existem três tipos de biorefinarias, que se distinguem de acordo com as matérias-primas utilizadas, com a flexibilidade dos processos usados e produtos produzidos [2]. No entanto, as políticas da União Europeia dão ênfase ao uso da biomassa de segunda geração, que compreende a biomassa lignocelulósica, em biorefinarias integradas [18]. A biomassa é o único recurso de energia renovável, produzido de forma sustentável, que pode substituir os recursos fósseis na produção de produtos químicos e combustíveis líquidos, que são referidos como biocombustíveis de segunda geração [14]. A avaliação energética dos recursos de biomassa pode ser considerada como uma estratégia de desenvolvimento para a melhoria da qualidade de vida e do meio ambiente.

O desenvolvimento actual das tecnologias baseadas em fontes de biomassa como matéria-prima combina diferentes processos (biológicos, térmicos e químicos) e permite o aproveitamento da sinergia existente entre as diversas tecnologias, resultando na produção de uma grande variedade de produtos. O sistema de biorefinaria inclui a transformação, o processamento e o uso final da biomassa, a qual abrange a produção de calor e electricidade, de biocombustíveis gasosos e/ou líquidos para utilização no sector dos transportes ou, como substitutos de matérias-primas para produção de produtos oriundos da indústria petroquímica, para além de biomateriais (figura 6), com um bom desempenho económico e ambiental [3] [13] [19].

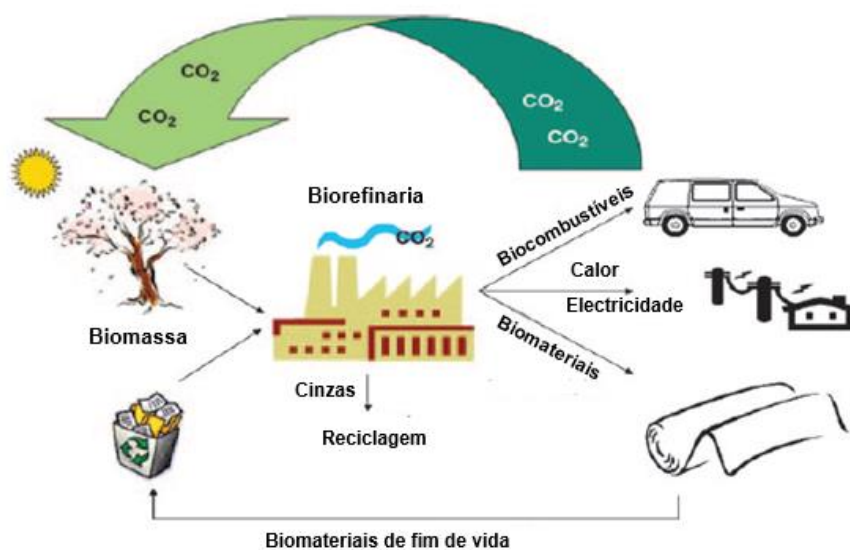


Figura 6 –Tecnologia sustentável numa biorefinaria integrada (adaptado de [3]).

A análise das potenciais produções de biocombustíveis obtidas a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica e da agricultura (figura 7) nas diversas áreas geográficas europeias revelou que a Europa do Norte (excluindo o Reino Unido e a Irlanda), a Áustria, a costa atlântica de Espanha, França, Alemanha e Europa Oriental podem se tornar na principal área de produção de combustíveis de segunda geração devido à alta disponibilidade de matéria-prima ^[12].

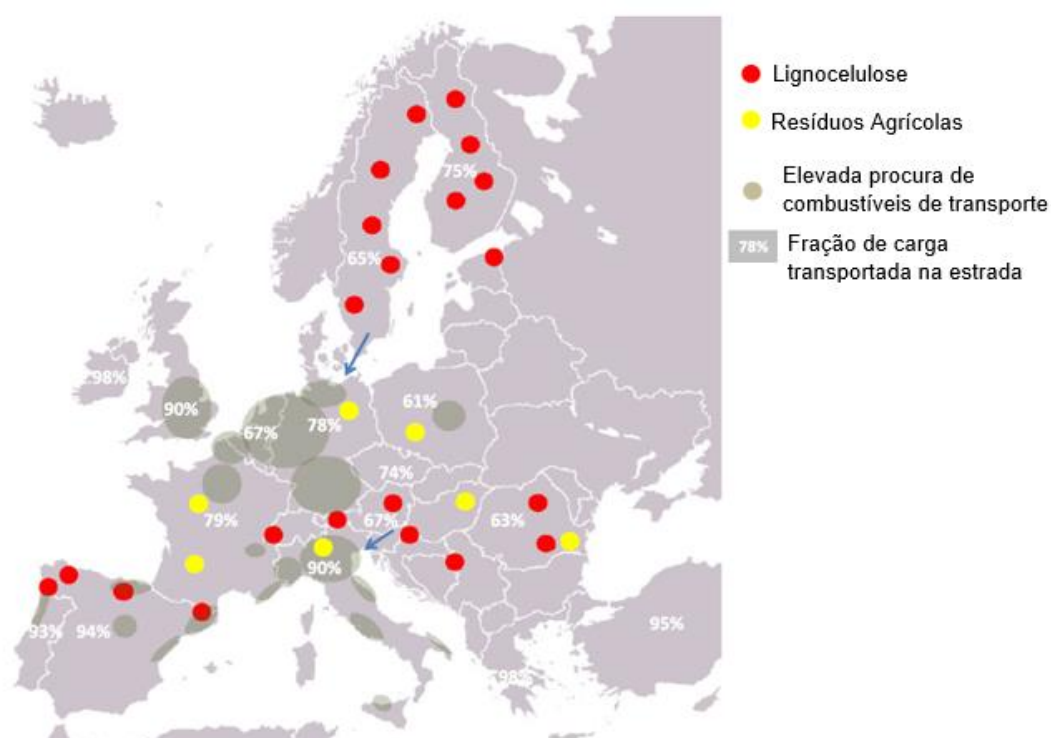


Figura 7 - Potenciais biomassas para produção de biocombustíveis na Europa e diversas áreas para a procura de combustíveis para transportes (adaptado de ^[12]).

Os biocombustíveis podem ser classificados como biocombustíveis primários e secundários. Os biocombustíveis primários são obtidos a partir de biomassa não processada (como, por exemplo, lenha, estilha, resíduos florestais e animais, etc.), para produção de calor, cozimento de alimentos ou produção de electricidade. Os biocombustíveis secundários podem ser usados no sector dos transportes e em processos industriais. Estes dividem-se principalmente em quatro gerações diferentes, que dependem dos processos de produção e da matéria-prima usada (tabela 1) ^{[2] [20]}.

Tabela 1 - Gerações dos biocombustíveis secundários de acordo com a matéria-prima usada (adaptado de ^[21] ^[20]).

Biocombustíveis	Matéria-Prima	Biocombustíveis Produzidos
1ª Geração	Óleo vegetal; gordura animal	Bioetanol, biodiesel, biogás
2ª Geração	Biomassa lignocelulósica	Bioetanol; biometanol; bio-óleo, gasolina e diesel Fischer-Tropsch
3ª Geração	Algas; ervas marinhas	Biodiesel; bioetanol
4ª Geração	Óleo vegetal; biodiesel	Biogasolina

Os biocombustíveis de 1ª geração são produzidos a partir de óleos vegetais (por exemplo, colza, soja, girassol ou palma), e competem parcialmente com a produção de alimentos, o que pode levar ao aumento dos preços. Exemplos dessa geração de biocombustíveis são o biodiesel (bio-ésteres), o bioetanol e o bio-gás ^[2] ^[3] ^[20]. Os biocombustíveis de 2ª e 3ª geração também são chamados de biocombustíveis avançados ^[21]. Os biocombustíveis de 2ª geração são produzidos a partir de matérias-primas de materiais lignocelulósicos (biomassa), que incluem palha de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, resíduos sólidos urbanos, entre outros ^[6] ^[22] ^[23]. Estes biocombustíveis não competem com as culturas alimentícias e, quando comercializados, o seu custo tem o potencial de ser mais competitivo com a gasolina padrão e o diesel fóssil ^[2]. A 3ª geração de biocombustíveis baseia-se em melhorias na produção de biomassa, nomeadamente de microalgas, que constituem matérias-primas de baixo *input* e alto rendimento para produzir combustíveis de fonte renovável. Existe ainda uma 4ª geração de biocombustíveis, que consiste numa geração aparente baseada na conversão de óleo vegetal e biodiesel em biogasolina usando a tecnologia mais avançada, com recurso, por exemplo, a organismos geneticamente modificados ^[21].

A figura 8 resume esquematicamente os combustíveis para o sector dos transportes, produzidos através de fontes renováveis (biocombustíveis), em comparação com os obtidos por produtos não renováveis, como o petróleo (combustíveis de petróleo), e que são usados directamente nos motores de combustão dos veículos. Os biocombustíveis para o sector dos transportes consistem essencialmente no bioetanol, biohidrogénio, biodiesel e bio-óleo,

enquanto que os combustíveis de origem fóssil para o mesmo fim, consistem no GPL (gás de petróleo liquefeito), na gasolina, no *jetfuel* (combustível para aviação) e no diesel ^[24].

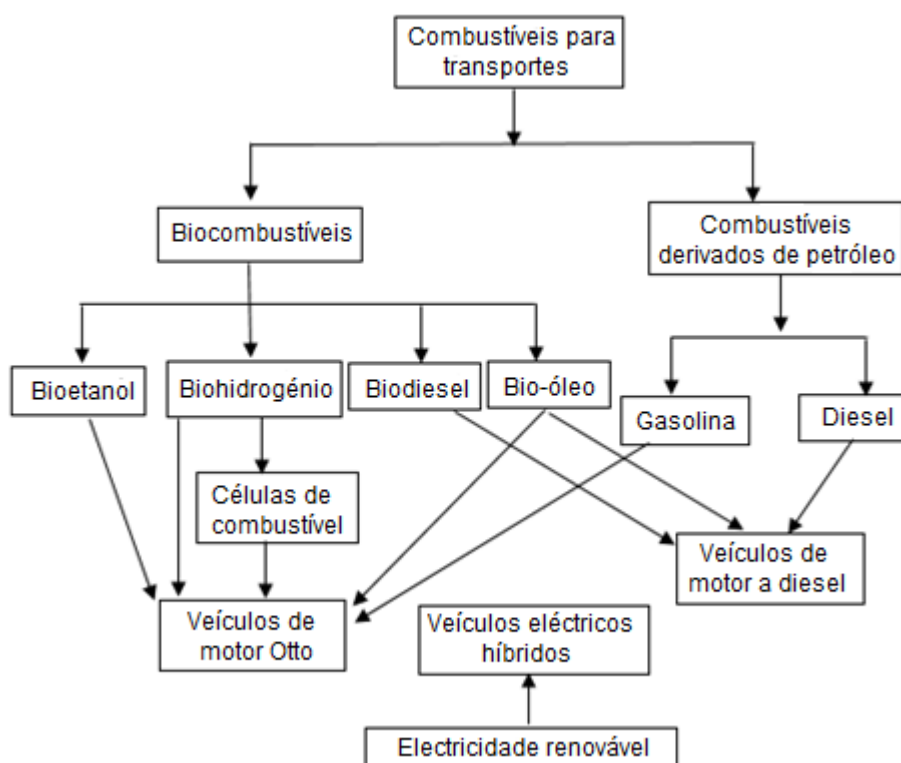


Figura 8 - Biocombustíveis para transportes, produzidos a partir de fontes renováveis e a partir de petróleo, e respectivo uso nos motores dos veículos (adaptado de ^[24]).

Os biocombustíveis oferecem inúmeros benefícios relacionados com a segurança energética, a economia e o meio ambiente ^[25]. A tabela 2 resume as principais vantagens e benefícios na produção e consumo de biocombustíveis ^[20] ^[26].

2.2. Biomassa

A biomassa é a forma mais comum de energia renovável, sendo a fonte mais abundante e amplamente utilizada em todo o mundo, que permite a produção de biocombustíveis e produtos químicos de valor acrescentado ^[27]. É a única fonte renovável de carbono que tem o potencial de atenuar a dependência de combustíveis fósseis e mitigar o aquecimento global, permitindo reduzir o impacto negativo frequente sobre o meio ambiente, e outras questões ambientais associadas ao uso de combustíveis fósseis ^[28].

Tabela 2 - Potenciais benefícios dos biocombustíveis (adaptado de ^[20] ^[26]).

Impactos Económicos	Impactos Ambientais	Segurança Energética
Sustentabilidade, diversidade de combustível	Reduções das emissões de gases com efeito de estufa; redução da poluição do ar	Distribuição doméstica
Desenvolvimento agrícola	Biodegradabilidade	Fiabilidade do abastecimento
Competitividade Internacional	Elevada eficiência de combustão	Redução progressiva dos combustíveis fósseis
Redução da dependência do petróleo importado	Melhoramento dos solos e água; sequestro de carbono	Renovabilidade
Geração de emprego	Melhor utilização dos recursos	Elevada confiabilidade

O CO₂ gerado durante a conversão de energia, na combustão ou noutros processos de transformação, pode ser posteriormente capturado através da fotossíntese, que conduz ao recrescimento da biomassa (figura 9) [3] [29]. As plantas convertem o dióxido de carbono e água em hidratos de carbono, como açúcares (ex: glucose) e oxigénio, usando a energia solar, através do processo de fotossíntese. Os açúcares são armazenados na forma de um polímero, como celulose, hemicelulose ou amido, sendo que cerca de 75% da biomassa é constituída por esses polímeros [30]. Além disso, a menor emissão de gases nocivos para o ambiente, como o dióxido de enxofre (SO₂) e os óxidos de azoto (NO_x), durante a combustão da biomassa também desempenha um papel positivo na redução da formação das chuvas ácidas, devido à inexistência de enxofre na composição típica elemental da biomassa [5].

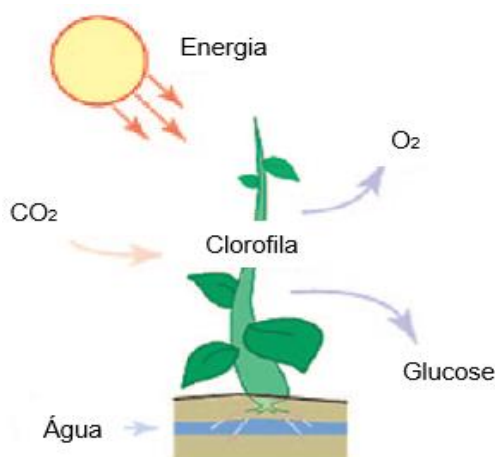


Figura 9 – Captura de CO₂ através do processo de fotossíntese (adaptado de [3]).

2.2.1. Recursos de biomassa

Os múltiplos recursos de biomassa podem variar com base em factores climáticos, morfológicos, económicos e sociais [3], e são normalmente subdivididos em diferentes categorias: resíduos agrícolas (resíduos de produção agrícola, resíduos de processamento de alimentos, resíduos urbanos de madeira, resíduos orgânicos urbanos), resíduos florestais (madeira, resíduos de exploração de madeira, árvores, arbustos, serradura, casca, etc), culturas energéticas (culturas lenhosas herbáceas, gramíneas, milho, trigo e cevada, cana de açúcar e beterraba, colheitas oleaginosas, como soja, girassol, colza e palma) e, finalmente, em plantas

aquáticas e algas. Os resíduos agrícolas e os resíduos florestais são as matérias-primas de biomassa mais promissoras, pela sua abundância e custo relativamente baixo ^{[11] [31] [32] [33] [34]}.

As fontes de biomassa podem ser de comércio e indústria, silvicultura ou agricultura, e o processamento abrange a conversão biológica, térmica e/ou química, além do tratamento mecânico para obter combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos e/ou produtos químicos valorizáveis (tabela 3) ^[3].

2.2.2. Constituição da biomassa

Em comparação com os combustíveis fósseis, a biomassa apresenta uma composição não homogênea, um menor índice de capacidade para moagem, alto teor de humidade, e elevado teor de oxigénio em relação a carbono (O/C). Por conseguinte, a biomassa tem um menor valor calórico em comparação com os combustíveis fósseis (cerca de 10 a 40% da maioria dos combustíveis fósseis) ^[1]. As matérias-primas de biomassa são muito heterogêneas e a composição química é altamente dependente das espécies de plantas (genótipo) ^[35].

2.2.2.1. Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica, não comestível, é composta principalmente por resíduos florestais e agrícolas ^[36]. Este tipo de biomassa inclui uma grande variedade de materiais orgânicos, que são geralmente compostos por celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples e amidos ^{[5] [11]}. Os principais constituintes gerais da biomassa vegetal dividem-se em dois tipos: compostos macromoleculares, nomeadamente a lenhina, celulose e hemicelulose, e compostos de baixo peso molecular, nomeadamente cinzas (matéria inorgânica), extractivos (matéria orgânica) e uma pequena fracção de água ^{[22] [24] [37]}.

Tabela 3 - Energia renovável versus energias fósseis: de múltiplas fontes de biomassa para combustíveis e produtos energéticos (adaptado de [3]).

Fontes de biomassa	Processamento da biomassa	Combustíveis de biomassa	Conversão da biomassa
Silvicultura	Mecânicos	Combustíveis sólidos	Calor
Desbaste	Desbastamento	Pellets	Fogão único
Resíduos	Clivagem	Carvão	Aquecimento central
Agricultura	Granulação	Combustíveis gasosos	Planta de aquecimento
Cereais	Prensagem	Bio-gás	Electricidade e calor
Palha	Térmicos / Químicos	Gás de madeira	Aquecimento central
Estrume	Secagem	Hidrogénio	Planta de aquecimento
Óleos das plantas	Gaseificação	Combustíveis líquidos	central com
Comércio e Indústrias	Pirólise	Etanol	- Turbina a vapor
Resíduos da indústria de serração	Esterificação	Metanol	- Turbina a gás
Resíduos da indústria da madeira	Biológicos	Óleos de plantas	- Motor de combustão
Madeira usada	Fermentação alcoólica	Óleos de pirólise	- Motor de agitação
Resíduos orgânicos	Fermentação com metano	Ésteres	- Células de combustível

A lenhina, a celulose e a hemicelulose são considerados os três componentes estruturais principais da biomassa, que estão interligados numa matriz heterogênea (figura 10). As ligações entre as moléculas de celulose com as moléculas de hemicelulose ou lenhina consistem em ligações de hidrogénio, enquanto que as ligações entre hemicelulose e lenhina incluem hidrogénio e ligações covalentes ^[11] ^[36].

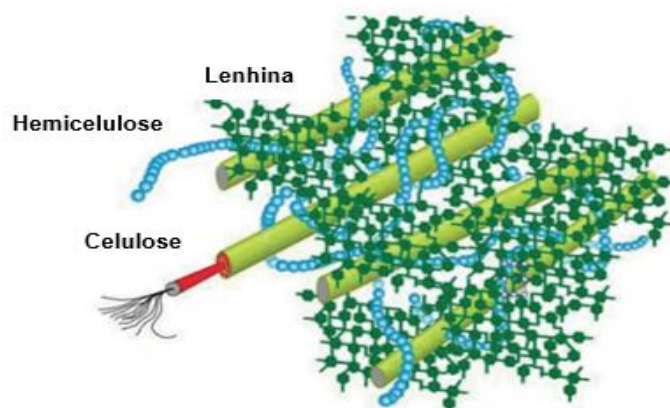


Figura 10 - Estrutura da biomassa lignocelulósica (adaptado de ^[36]).

A composição lignocelulósica da biomassa depende do genótipo considerado. Normalmente, a celulose, a hemicelulose e a lenhina constituem 40-60%, 15-30% e 10-25% (em peso) do material vegetal, respectivamente ^[36]. Por exemplo, a madeira dura tem maiores quantidades de celulose, enquanto a palha de trigo e folhas têm mais hemicelulose (tabela 4) ^[38]. Além disso, as proporções entre vários constituintes dentro de uma única planta variam com a idade, estágio de crescimento e outras condições ^[7]. Relativamente aos compostos de baixo peso molecular, estes estão presentes na biomassa lignocelulósica em menor quantidade, constituindo cerca de 4%-10% da biomassa lignocelulósica ^[39].

Tabela 4 - Teores de celulose, hemicelulose e lenhina para algumas biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Composição (%)				Referência
	Lenhina	Celulose	Hemicelulose	Amido	
Madeira	20-35	35-50	20-30	-----	[38]
Palha de trigo	15-20	33-40	20-25	-----	[38]
Bagaço de cana-de-açúcar	23-32	19-24	32-48	-----	[38]
Palha de milho	16-21	28,00	35,00	-----	[38]
Casca de avelã	42,90	28,8	30,40	-----	[38]
Casca de azeitona	48,40	24,00	23,60	-----	[38]
Espiga de milho	15,00	50,50	31,00	-----	[38]
Resíduos de chá	40,00	30,20	19,90	-----	[38]
Bolota (pericarpo)	36,23	2,81	56,20	-----	[40]
Bolota (cúpula)	25,81	22,64	69,20	-----	[40]
Casca de amêndoa	20,40	50,70	28,90	-----	[38]
Casca de noz	30-40	25-30	25-30	-----	[38]
Palha de arroz	18,00	32,10	24,00	-----	[38]
Palha de centeio	16-19	33-35	27-30	-----	[38]
Papel	0-15	85-99	0,00	-----	[38]
Casca de banana	14,00	13,20	14,80	70,00	[38]
Folhas	0,00	15-20	80-85	-----	[38]
Algodão (fibras)	0,00	80-95	5-20	-----	[38]

Em termos de composição elementar, a biomassa lignocelulósica é constituída por carbono (51% em peso) e oxigénio (42% em peso), que em conjunto contribuem para mais de 90% do peso seco de uma biomassa típica. Além disso, existem ainda quantidades de hidrogénio (5% em peso), azoto (0,9% em peso) e cloro (0,01% a 2% em peso) [5]. Os elementos carbono, hidrogénio e oxigénio provêm principalmente da celulose, hemicelulose e lenhina. Os elementos azoto, fósforo e enxofre provêm principalmente do componente menor, como a proteína [15]. A biomassa seca tem geralmente um teor em carbono de $\approx 50\%$, inferior ao do carvão (75-90%) e um teor de oxigénio de cerca de 45%, superior ao do carvão (<20%). A biomassa lignocelulósica tem razões muito mais elevadas de H/C e O/C do que as dos combustíveis fósseis. Assim, o poder calorífico da biomassa lignocelulósica é menor. Por exemplo, carvão betuminoso geralmente tem um poder calorífico superior (PCS) de 26 MJ/kg, enquanto que o da biomassa lignocelulósica é geralmente inferior a 20 MJ/kg [15].

➤ Celulose

A celulose é o principal constituinte estrutural das paredes celulares da biomassa lignocelulósica, sendo geralmente a maior fracção presente, seguida da hemicelulose e lenhina, e pode ser encontrada numa estrutura fibrosa organizada [7][34]. Consiste num polímero cristalino linear de elevada massa molecular (10^6 ou mais) de β -1,4-D-glucopiranoose na conformação 4C_1 , com algumas regiões amorfas, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização (que é cerca de 9000-10000, podendo chegar até 15000) [36][41]. Todas as ligações covalentes entre as unidades de β -glucopiranoose da estrutura da celulose são ligações β -1,4-glicosídicas [41]. A unidade básica do polímero de celulose consiste em duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose (figura 11) [30].

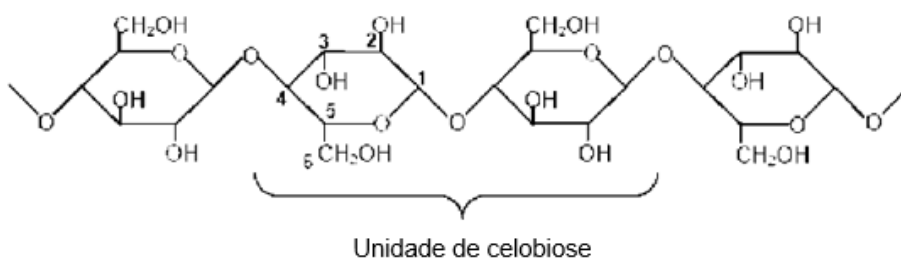


Figura 11 - Estrutura química da celulose (adaptado de [7]).

Os polímeros de celulose de cadeia longa estão ligados entre si por ligações de hidrogénio e ligações de *Van der Waals*, que ajudam a manter e reforçar a conformação plana e linear da cadeia, fazendo com que a celulose seja organizada em microfibrilas. A hemicelulose e a lenhina são os componentes que compõem essas microfibrilas [36] [41]. Dependendo do grau de organização da sua estrutura, a celulose é composta por fases cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (aleatoriamente distribuídas) [13]. A celulose cristalina compreende a maior proporção de celulose, enquanto que uma pequena percentagem de cadeias de celulose não organizadas forma celulose amorfa. A celulose é mais suscetível à degradação enzimática na sua forma amorfa [7].

➤ Hemicelulose

O segundo componente químico principal da biomassa lignocelulósica é a hemicelulose, que envolve as fibras de celulose e permite a ligação entre celulose e lenhina (cerca de 28%) [3]. A hemicelulose consiste num homopolímero ou heteropolímero com cadeias curtas, com estrutura amorfa e ramificada, ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas e, ocasionalmente, ligações β -1,3-glicosídicas [7] [36]. A principal característica que diferencia a hemicelulose da celulose é o facto de a celulose conter apenas glucose na sua estrutura, enquanto que, a hemicelulose possui uma composição heteropolissacarídica, que contém ramos com cadeias laterais curtas que consistem em diferentes açúcares [39]. Estes monossacarídeos polimerizados incluem pentoses (xilose, ramnose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos urónicos (por exemplo, ácidos 4-omtilglucurónico, D-glucurónico e D-galacturónicos) (figura 12) [7] [36].

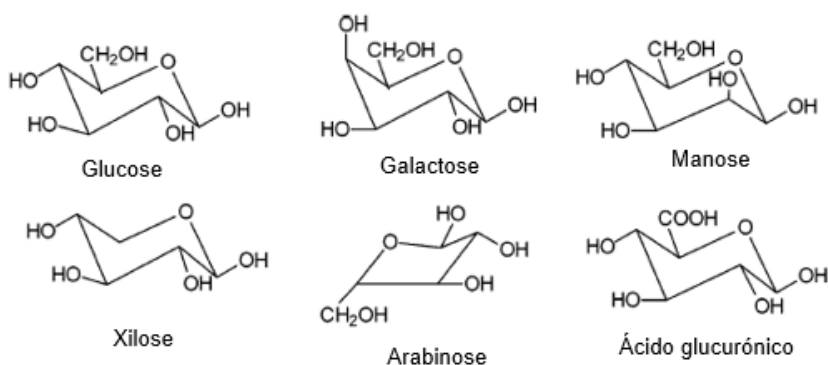


Figura 12 - Principais componentes da hemicelulose (adaptado de [39]).

A maioria das hemiceluloses são ricas em xilanas (figura 13), que consistem em polímeros de xilose, com uma estrutura linear de unidades β -D-xilopiranosose ligadas a β -(1-4) com ramos contendo também o ácido 4-O-metil-a-D-glucurônico, ácido a-D-glucurônico e α -L-arabinofuranose [3] [41].

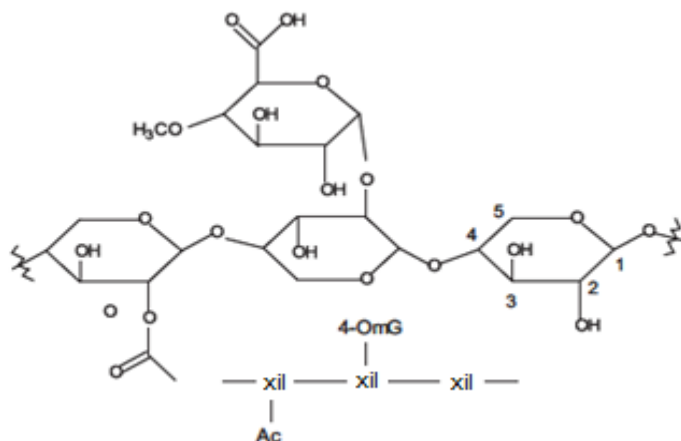


Figura 13 - Estrutura química parcial da xilana (adaptado de [41]).

O conjunto de celulose mais hemicelulose é designado por holocelulose. A hemicelulose possui peso molecular inferior à celulose e um menor grau de polimerização. O grau de polimerização das cadeias de hemicelulose é geralmente inferior a 200 (≈ 150), em comparação com a celulose. Além disso, a hemicelulose é constituída apenas por uma fase amorfa, devido à sua natureza ramificada, e é relativamente fácil de hidrolisar para os seus monómeros de açúcar, em comparação com a celulose [39] [41].

➤ Lenhina

O terceiro componente principal da biomassa lignocelulósica é a lenhina, que representa 37% do teor de carbono, e que consiste num polímero aromático mononuclear altamente ramificado e substituído, tridimensional e amorfo, que confere rigidez às paredes celulares da biomassa [18] [30] [36]. Encontra-se frequentemente adjacente às fibras de celulose, permitindo a aglomeração de componentes celulósicos fibrosos, o que leva à formação de um complexo lignocelulósico, que proporciona um escudo contra a rápida destruição microbiana ou fúngica das fibras celulósicas [39]. Os seus blocos de construção consistem numa cadeia de três carbonos anexada a anéis de seis átomos de carbono, que se designam por unidades de fenilpropano

(figura 14). Estas três unidades de fenilpropano podem ser substituídas nas posições α , β e γ , com ligações C-C e C-O, gerando várias combinações possíveis entre elas ^[34].

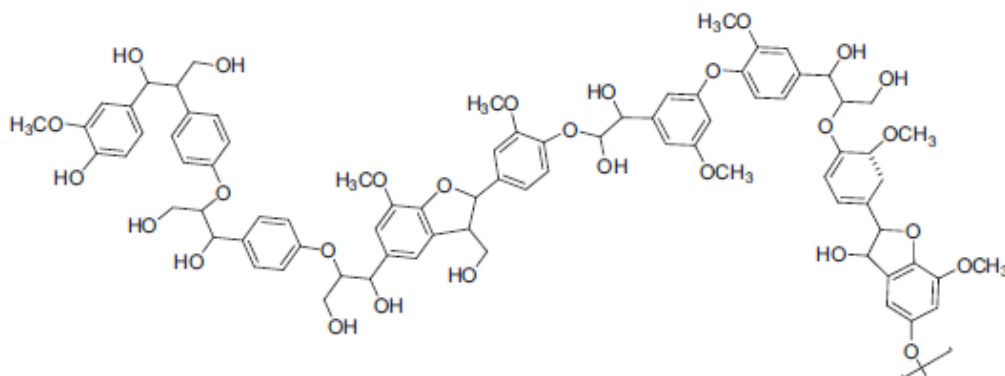


Figura 14 - Estrutura química da lenhina (adaptado de ^[18]).

Existem três álcoois propiônicos de fenilo como monômeros da lenhina: álcool coniferílico, álcool p-cumarílico e álcool sinapílico (figura 15) ^[39]. As proporções das unidades monoméricas são altamente variáveis e dependem principalmente das espécies lignocelulósicas. Estas unidades, que contêm um grupo hidroxilo na posição *para* da cadeia alquilo, diferem no grau de metoxilação do anel aromático, e correspondem às unidades monoméricas p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (figura 15) ^{[7] [41]}.

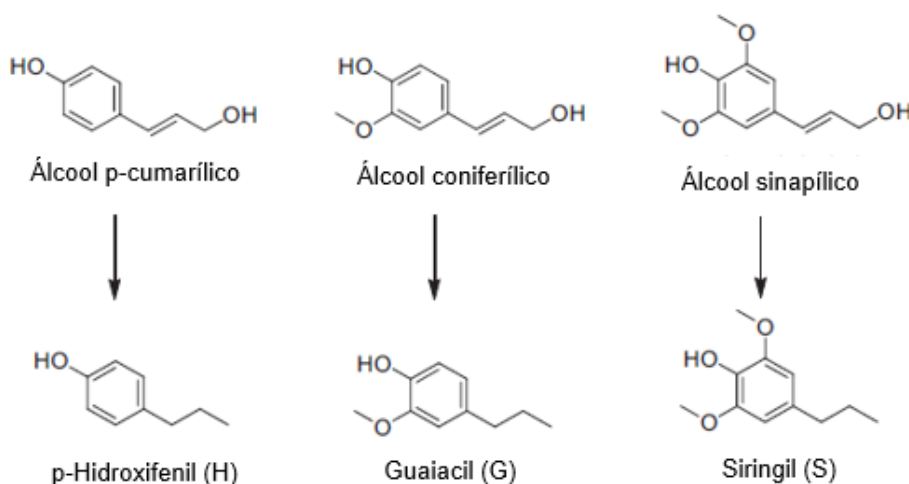


Figura 15 - Estruturas dos álcoois e das respectivas unidades monoméricas, p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) (adaptado de ^[18]).

➤ Amido

O amido é um polissacrídeo produzido pelas plantas verdes, constituindo uma fonte primária de energia armazenada na planta. É o hidrato de carbono mais comum na alimentação humana, sendo encontrado numa grande quantidade de alimentos, como sementes, frutas, grãos de cereais (arroz, milho, trigo) e em tubérculos e raízes (batata, batata doce e mandioca) [42] [43]. Depois da celulose, o amido é o componente mais abundante processado pela célula vegetal. O amido é constituído principalmente por polímeros de seis carbonos do monossacarídeo de D-glucose, cuja estrutura pode ser representada em forma de cadeia aberta ou anelada. A configuração em forma de anel é referida como uma piranose (D-glucopiranose), sendo que o anel de piranose é o mais termodinamicamente estável, e pode estar na configuração α ou β (figura 16) [43].

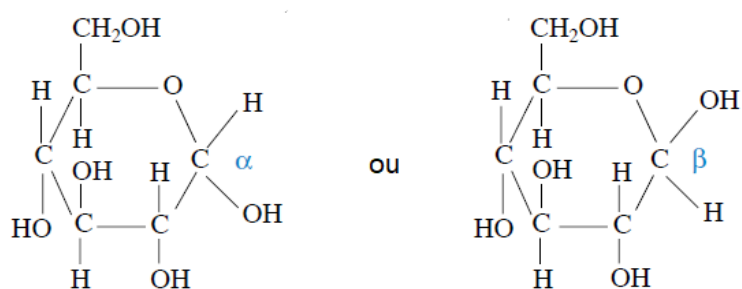


Figura 16 - Monossacarídeo de D-glucopiranose em forma de anel, que se encontra na configuração α ou β (adaptado de [43]).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glucose: a amilose, uma molécula essencialmente linear de unidades de glucose, que são unidas inteiramente por ligações α -1,4 glucosídicas, e a amilopectina, um polímero altamente ramificado, consistindo em unidades de glucose ligadas através de ligações α -1,4 e α -1,6 [42] [43].

➤ Minerais inorgânicos e extractáveis orgânicos

Os componentes inorgânicos constituintes da biomassa são minoritários, comparando com os restantes (< 5%), sendo normalmente referidos como as cinzas após combustão. Os elementos presentes são variados, sendo estes: Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Si e S, podendo também conter: Al, B, Mn, Cu, Fe, Li e Zn. Estes existem geralmente na forma de carbonatos, sulfatos e

oxalatos e o Ca, Mg e K compõem cerca de 80% dos elementos inorgânicos das cinzas da biomassa vegetal ^[36] ^[44]. A tabela 5 mostra alguns valores típicos dos componentes minerais inorgânicos presentes na biomassa lignocelulósica, expressos em percentagem da matéria seca. ^[39].

Tabela 5 - Componentes minerais típicos presentes na biomassa lignocelulósica (adaptado de ^[39]).

Elemento	Percentagem de matéria seca (%)
Potássio, K	0,100
Sódio, Na	0,015
Fósforo, P	0,020
Cálcio, Ca	0,200
Magnésio, Mg	0,040

Outros componentes da biomassa são os extractáveis orgânicos. Estes representam o quarto maior agrupamento de componentes da biomassa seca, a seguir aos componentes principais da biomassa (os polissacáridos da celulose e hemicelulose e os polifenóis da lenhina) ^[45]. Consistem em materiais não estruturais solúveis, podendo ser extraídos da biomassa com solventes polares (como a água, cloreto de metileno ou álcool) ou solventes não polares (tais como tolueno ou hexano). As substâncias que compõem os extractáveis podem variar de espécie para espécie de biomassa, podendo ser: ácidos gordos, ésteres derivados de ácidos gordos, ceras, alcalóides, proteínas, compostos fenólicos, açúcares simples, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos e óleos essenciais ^[7] ^[36].

2.2.3. Propriedades físico-químicas da biomassa

A composição e as propriedades da biomassa dependem de muitos factores, que incluem o tipo de biomassa usada, as condições de crescimento da biomassa, tempo e técnica de recolha, transporte, armazenamento, e processos de pré-tratamento da biomassa (secagem, corte e moagem, densificação e torrefação) ^[46]. As propriedades da biomassa podem ser determinadas através de dois tipos de análises: análise imediata ou industrial (*proximate*

analysis) e análise elementar (*ultimate analysis*). A análise imediata providencia o teor de humidade, de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas, enquanto que a análise elementar avalia quantitativamente o combustível em termos dos elementos químicos que o compõem, nomeadamente o conteúdo de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio, quando a amostra de biomassa é queimada em atmosfera controlada ^[17].

O teor de humidade da biomassa é uma propriedade de extrema importância, uma vez que pode influenciar a capacidade de moagem da biomassa, pode provocar uma redução do seu poder calorífico, e consequentemente influenciar o desempenho dos processos de conversão ^[47]. Neste sentido, torna-se necessário recorrer a operações adequadas de secagem e armazenamento da biomassa, para preservar a sua qualidade e estabilidade ^{[17] [48]}.

Actualmente, os maiores desafios tecnológicos e ambientais que os biocombustíveis enfrentam estão principalmente relacionados com a presença, proporção, origem e comportamento da matéria inorgânica (cinzas) na biomassa. O teor de cinzas representa a quantidade de resíduo sólido deixada após a combustão completa da amostra de biomassa ^[49]. Os componentes primários da cinza de biomassa consistem em óxido de sílica, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, titânio, sódio e potássio. Os baixos teores de cinzas inorgânicas tornam-se mais desejáveis e trazem grandes benefícios para o combustível, permitindo o aumento do seu poder calorífico e a redução de problemas de incrustação, deposição, corrosão e erosão ^{[46] [50]}.

A matéria volátil da biomassa consiste no vapor condensável e nos gases (excluindo o vapor de água) libertados durante o aquecimento desta, nomeadamente, numa mistura de hidrocarbonetos leves (metano, etano, entre outros). A quantidade de matéria volátil depende da velocidade de aquecimento, da temperatura e do tempo de residência. Para a determinação do conteúdo de matéria volátil da biomassa, esta é aquecida a uma temperatura padrão, normalmente até cerca de 900 °C e em atmosfera inerte, a uma velocidade padrão num ambiente controlado ^{[17] [49]}. Após a determinação do teor de matéria volátil, ao transitar de uma atmosfera inerte para ar, ocorre combustão do carbono restante na amostra, o qual representa o carbono fixo. A combustão permite determinar a quantidade de cinzas (massa final depois da combustão) e o teor em carbono fixo por diferença para o total ^[49]. Para economizar tempo e despesas envolvidas neste tipo de análises, Klass ^[4] propôs um método alternativo usando a análise termogravimétrica (TGA), que permite num só ensaio a determinação da humidade, matéria

volátil e cinzas por meio de registo contínuo da perda de massa da amostra durante o aquecimento (mais ou menos lento) em atmosfera gasosa ^[17]. Na tabela 6 podem-se verificar exemplos de teores de humidade, de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas.

Tabela 6 - Teores de Humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo (%mássica) de alguns tipos de biomassa lignocelulósica e outros combustíveis

Amostra	Humidade (%)	Cinzas (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Referência
Lenhite	-----	13,7	43,0	43,4	[51]
Carvão betuminoso	11,0	8,0-11,0	35,0	45,0	[38]
Madeira	20,0	0,4-1	82,0	17,0	[38]
Palha de trigo	16,0	4,0	59,0	21,0	[38]
Bagaço de cana-de-açúcar	-----	3,2-5,5	-----	-----	[38]
Casca de amêndoa	-----	3,3	76,0	20,7	[51]
Palha de arroz	-----	16,8	83,2	-----	[52]
Casca de banana	7,0	8,0	-----	31,0	[53]
Casca de laranja	11,0	3,0	-----	35,0	[53]
Resíduos de chá	7,3	3,9	70,3	18,6	[54]
Espiga de milho	8,6	1,1	82,7	16,2	[55]
Casca de noz	-----	1,8	69,9	30,1	[55]
Casca de avelã	12,4	1,3	77,9	20,8	[55]

Analisando os valores apresentados na tabela 6 verifica-se que a percentagem de cinzas nas várias tipologias de biomassa utilizada é em geral significativamente mais baixa, em comparação com os combustíveis fósseis como o carvão, mostrando assim vantagens na utilização de biomassa, uma vez que permite obter menores quantidades de resíduos, os quais concentram elementos químicos sem utilidade energética (inorgânicos) e potencialmente perigosos para o ambiente (metais pesados) ^[51]. Outra diferença relevante entre a biomassa e os combustíveis fósseis é o teor em matéria volátil e em carbono fixo. Na tabela 6 pode-se verificar também um menor teor em matéria volátil nos combustíveis fósseis em comparação com a biomassa. Para processos de conversão, como a pirólise, o maior teor em voláteis na biomassa é útil, pois a libertação dos voláteis contribui para a formação de produtos com aplicabilidade ^[27].

Relativamente à análise elementar, esta permite determinar o conteúdo em elementos químicos presentes na biomassa e nos outros combustíveis, nomeadamente, carbono (C),

hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), sílica (SiO₂) e outros inorgânicos. Por vezes os elementos inorgânicos são agrupados e a sua percentagem é representada em termos da percentagem de cinzas ^[17]. O baixo conteúdo de azoto na biomassa (especialmente para a biomassa lignocelulósica) é uma grande vantagem devido à diminuição das emissões gasosas de NO_x e amónia (NH₃) para a atmosfera, da precipitação ácida, da poluição fotoquímica e de problemas de corrosão durante a conversão termoquímica ^[46]. O baixo conteúdo de enxofre na biomassa é também favorável à redução significativa das emissões de SO_x, implicando uma reduzida ou inexistente precipitação ácida, e baixa geração de partículas finas, sendo também uma indicação de diminuição da contaminação da biomassa por aditivos, fertilizantes, pesticidas, adesivos, colas, lacas, corantes ou conservantes ^[56]. Os baixos teores de silício (Si) e de silicatos (especialmente para biomassa lignocelulósica, biomassa animal e algas) são uma vantagem para diminuir problemas de erosão e abrasão durante o seu processamento. Relativamente ao teor de oxigénio, a biomassa é um combustível altamente oxigenado, devido à estrutura de hidratos de carbono, em relação aos combustíveis fósseis convencionais, com estrutura de hidrocarbonetos. O elevado teor de oxigénio é uma desvantagem devido ao poder calorífico reduzido, à maior volatilidade, e à formação de vapores inorgânicos ^[57]. Todas estas características podem ser comprovadas com base nos valores apresentados na tabela 7, com exemplos de composição elementar de várias tipologias de biomassa e outros combustíveis.

Tabela 7 - Análise elementar (em % mássica) de algumas tipologias de biomassa e outros combustíveis.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogénio (%)	Oxigénio (%)	Azoto (%)	Referência
Madeira	51,6	6,3	41,5	0,1	[38]
Lenhite	60,9	4,1	18,5	1,0	[51]
Carvão betuminoso	73,1	5,5	8,7	1,4	[38]
Palha de trigo	48,5	5,5	3,9	0,3	[38]
Palha arroz	46,2	6,3	43,6	4,0	[52]
Casca de banana	47,5	6,0	45,5	1,0	[53]
Casca de laranja	42,4	5,8	51,2	0,6	[53]
Resíduos de chá	48,6	5,4	42,2	3,8	[54]
Espiga de milho	39,8	5,2	43,7	0,3	[55]
Casca de noz	52,1	6,2	41,2	0,5	[55]
Casca de avelã	45,9	5,7	48,2	<1	[55]

O conteúdo energético da biomassa é também uma importante propriedade, e representa a quantidade de energia armazenada numa determinada amostra de biomassa, sendo geralmente medida como a entalpia de combustão, que corresponde à energia total libertada como calor quando sofre reacção de combustão completa com oxigénio, sob condições padrão ^[58]. O poder calorífico (*heating value*, HV) de um combustível é usado como medida para o conteúdo energético, e expressa a quantidade de energia por unidade de massa (ou volume) libertada na sua combustão completa ^[59]. O poder calorífico pode-se distinguir entre poder calorífico superior (*higher heating value*, HHV) e poder calorífico inferior (*lower heating value*, LHV). O HHV considera que a água formada na combustão se encontra no estado líquido e é definido como a quantidade total de calor disponível em biomassa, incluindo o calor latente de vaporização de água no combustível e os produtos de reacção, enquanto que o LHV considera a água na forma de vapor, subtraindo a energia necessária para a sua vaporização ^[60].

2.2.4. Processos de conversão da biomassa

As tecnologias de conversão termoquímica (TCC) têm sido amplamente estudadas desde 1788 para conversão de biomassa em produtos biocombustíveis sintéticos ^[61]. Muitos processos são adequados para conversão directa de biomassa ou conversão de intermediários. Estes processos são suficientemente variáveis para que os combustíveis líquidos e gasosos possam ser produzidos com características idênticas aos obtidos a partir de matérias-primas fósseis, ou que, pelo menos sejam adequados para substituírem os combustíveis fósseis ^[4].

As tecnologias de conversão de biomassa incluem uma grande variedade de processos (térmicos, termoquímicos e bioquímicos), que visam a geração de eletricidade, calor e combustíveis ^[62]. Os processos térmicos e termoquímicos são das alternativas mais promissoras para muitas aplicações de energia, em comparação com a via bioquímica, uma vez que permitem a conversão de todos os componentes orgânicos da biomassa, enquanto que os processos bioquímicos concentram-se principalmente na conversão dos polissacarídeos ^[2]. Para além disso, a via termoquímica permite produzir uma vasta gama de hidrocarbonetos de cadeia longa a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) ^[23].

Os processos termoquímicos mais recentes e que consistem numa conversão da biomassa pela acção do calor, são a gaseificação, a pirólise, a combustão e a liquefação

hidrotérmica ^[23] ^[26] ^[63]. No processo de combustão, a madeira e os resíduos de madeira são queimados para a produção de vapor, o qual passa através de uma turbina a vapor e de um alternador para gerar electricidade ^[4]. A biomassa é queimada directamente na presença de ar para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou electricidade, etc. No processo de combustão, a biomassa requer algum pré-tratamento como secagem, corte, moagem, etc., que por sua vez está associado a custos financeiros e gastos de energia ^[34]. A gaseificação permite a conversão da biomassa em gás combustível (gás de síntese, composto por CO e H₂) de valor energético significativo. Neste processo, a quantidade de oxigénio presente, que deve ser mínima, é controlada cuidadosamente através da oxidação parcial da biomassa a alta temperatura, com temperaturas compreendidas entre os 800-900 °C ^[34]. O gás é conduzido a uma turbina para gerar energia eléctrica e um co-produto de sílica, que é finamente dividido para posterior aplicação comercial. A gaseificação produz hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água por combustão parcial, podendo também produzir hidrocarbonetos, particularmente a temperaturas mais baixas em reactores de leito fluidizado ^[39]. O gás de síntese (CO e H₂) pode ser processado posteriormente a jusante, através de tecnologias e reacções químicas catalisadas, de modo a produzir uma variedade de biocombustíveis líquidos e gasosos, como hidrocarbonetos líquidos Fischer-Tropsch (FT) (gasolina, combustível a jacto e diesel), metanol, etanol, dimetil éter (DME), entre outros ^[2] ^[11]. A pirólise da biomassa e a liquefacção hidrotérmica (hydrothermal liquefaction, HTL) são duas tecnologias comparáveis, uma vez que ambas produzem óleos combustíveis líquidos (bio-óleos) e produtos químicos não energéticos ^[4] ^[61]. Embora a pirólise seja um processo ainda em fase de desenvolvimento, esta tem recebido uma atenção especial, durante o cenário energético actual, pois pode converter a biomassa directamente em produtos sólidos, líquidos e gasosos por decomposição térmica na ausência de oxigénio ^[34]. Na liquefação, o líquido é obtido por conversão termoquímica a baixa temperatura e alta pressão, usando um catalisador na presença de hidrogénio ^[34]. O líquido obtido consiste em óleos insolúveis em água de alta viscosidade ^[64]. As principais diferenças dos processos de liquefação e pirólise são mostradas na tabela 8 ^[24].

Tabela 8 - Comparação dos processos de Liquefação e Pirólise (adaptado de [24] [61]).

Parâmetros	Pirólise	Liquefação
Secagem	Necessário	_____
Pressão (MPa)	0,1-0,5	5,0-20,0
Temperatura (°C)	370-526	200-400
Catalisador	_____	Necessário
Poder calorífico (HV)	Baixo (≈ 17 MJ/kg)	Elevado (≈ 30 MJ/kg)
Teor de água	Elevado	Baixo
Viscosidade	Baixo	Elevado

Ao contrário da liquefação, a secagem de matéria-prima é necessária para o processo de pirólise. Na liquefação são usados solventes que actuam como catalisadores, normalmente a temperaturas inferiores a 400 °C, o que permite a obtenção de produtos de qualidade superior em comparação com os obtidos a partir de pirólise. O produto obtido por *HTL* tem menor teor de oxigénio e humidade e maior valor de poder calorífico em comparação com o produto obtido por pirólise. Isto permite uma redução nos custos fixos e operacionais do equipamento de manuseio e armazenamento, tornando a tecnologia *HTL* mais competitiva para a conversão de biomassa em produtos combustíveis. No entanto, a operação de alta pressão aumenta os custos de investimento de unidades *HTL* [61]. Para além disso, o bio-óleo obtido a partir do processo de liquefação é altamente viscoso e o seu rendimento é muito menor [65].

Relativamente aos processos bioquímicos, estes incluem a conversão microbiana de biomassa para obter combustíveis gasosos e líquidos por métodos fermentativos [61]. Como exemplos de conversão microbiana, elenca-se dois: a digestão anaeróbica de bio-sólidos, para produzir um bio-gás de conteúdo de metano relativamente elevado, de poder calorífico médio (para produção de calor e energia), e a fermentação alcoólica de milho para produção de bioetanol (combustível renovável substituto da gasolina) para utilização em motores de combustão ou como aditivo para aumento do índice de octano de gasolinas [4] [18].

2.3. Pirólise

De entre os processos termoquímicos, a pirólise é dos mais promissores para uma conversão económica da biomassa em combustíveis mais sustentáveis, devido à sua simplicidade e maior capacidade de conversão em produto líquido, de elevado valor comercial [66] [67] [68] [69]. A principal diferença entre a pirólise e os outros processos termoquímicos referidos é o facto desta ser realizada na ausência de oxigénio ou quando está presente significativamente menos oxigénio do que o exigido para a combustão completa, em atmosfera inerte [39]. O processo de pirólise consiste na degradação térmica da biomassa, exigindo um aumento de temperatura para decompor a matéria-prima em produtos de menor peso molecular e de maior valor comercial [38]. No processo são obtidos produtos em três estados físicos diferentes: sólido, líquido e gás. O produto gasoso corresponde aos gases não condensáveis, como CO, CO₂, H₂, CH₄, e outros hidrocarbonetos leves [70]. O valor do LHV típico dos gases pirólíticos varia entre 10 e 20 MJ/Nm³, dependendo da sua composição [48]. O gás de pirólise possui múltiplas aplicações potenciais, tais como o uso directo na produção de calor ou electricidade, produção de componentes individuais de gás, incluindo CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₆ e C₂H₄, ou na produção de biocombustíveis líquidos através de sínteses reaccionais posteriores [48]. O produto sólido, designado por *bio-char*, é formado maioritariamente por carbono (85 % m/m), mas também por oxigénio, hidrogénio e inorgânicos (cinzas), constituindo o carvão da pirólise [71]. O *bio-char* tem um LHV de 30 MJ/kg [48]. Dependendo da composição e propriedades físicas, o *bio-char* pode ser utilizado em vários processos industriais, tais como: combustível sólido em caldeiras, nanotubos de carbono ou, na produção de gás rico em hidrogénio. Por outro lado, pode também ser aplicado para remediação de solos e para produção de carvão activado [70] [72]. O produto líquido corresponde ao bio-óleo, um produto de coloração castanho-escuro, constituído por água, compostos leves (ácido acético, metanol, aldeídos e outros), mono-fenóis e outros derivados da lenhina, furanos, açúcares e outros compostos mais pesados. O bio-óleo produzido a partir da biomassa é considerado uma fonte de energia alternativa promissora para o petróleo bruto, tendo potencial para ser usado como combustível para aplicações de calor e energia. O bio-óleo também pode ser gaseificado para produção de gás de síntese, como também para a obtenção

de produtos químicos para vários fins ^[11]. A figura 17 mostra o esquema dos vários produtos de pirólise de biomassa, e respectivas aplicações ^[22].

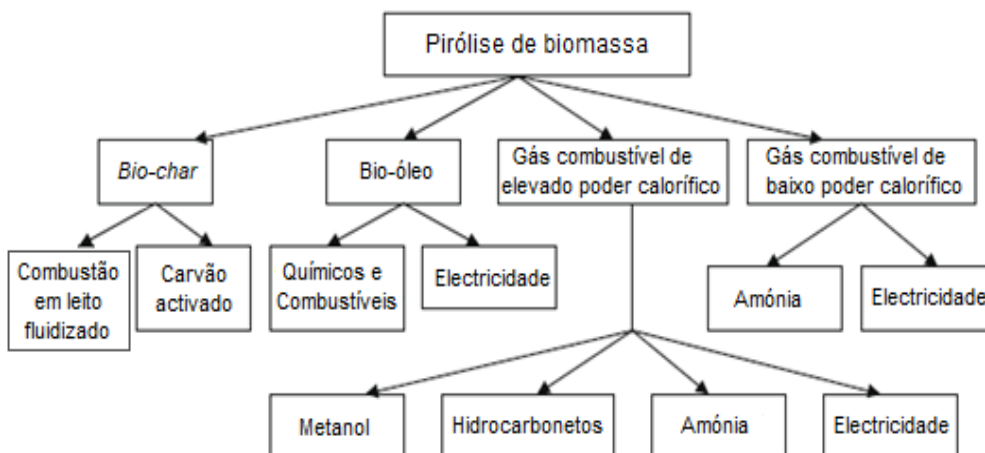


Figura 17 - Fraccionamento dos produtos de pirólise de biomassa (adaptado de ^[22]).

No processo de pirólise, os produtos obtidos podem ser utilizados como fonte energética para providenciar calor para o próprio processo. Este procedimento pode tornar a pirólise um processo auto-térmico, em que o calor necessário para o processo é produzido por ele mesmo ^[73]. Ao contrário da combustão que é exotérmica, a pirólise é um processo endotérmico, sendo necessária uma fonte de calor para o sistema.

O processo de preparação e pré-tratamento da matéria-prima torna-se importante para a conversão da biomassa sólida por pirólise, para produção de bio-óleo ^[68]. No pré-tratamento da alimentação é normalmente aplicada à biomassa uma pré-secagem, até humidades inferiores a 10 % (m/m), de modo a que os produtos tenham menor teor em água, aumentando assim a eficiência energética do processo de pirólise. Elevados teores de humidade na biomassa podem levar à produção de bio-óleo com baixo poder calorífico ^{[38] [48]} e, para além disso, torna-se necessário dispendir mais energia no processo de pirólise para remoção da humidade ^[74].

Apesar dos baixos teores de azoto, uma desvantagem na conversão térmica da biomassa consiste da presença de azoto, que é libertado durante a pirólise na forma de cianeto de hidrogénio (HCN), amónia (NH₃) e ácido isocianúrico (HNCO). Os compostos HCN e NH₃ podem ser afectados pelas condições térmicas do processo de conversão: a temperaturas mais baixas, o azoto é em parte libertado para o produto gasoso na forma de NH₃, enquanto que o

restante permanece no *bio-char*; a temperaturas mais elevadas, o azoto é maioritariamente libertado para a fase gasosa, formando NH_3 , HCN e outras moléculas. Os elementos inorgânicos da biomassa, como o potássio, cloro e sódio, permanecem maioritariamente no *bio-char*, com parte a ser incluída no produto gasoso [70].

O processo de pirólise e os rendimentos nos respectivos produtos obtidos são influenciados pelos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina), que se decompõem de diferentes formas, através de diferentes mecanismos de reacção [48] [73] [75] [76]. O estudo dessas reacções e o efeito dos parâmetros do processo de pirólise tornam-se importantes para conduzir as reacções a altos rendimentos dos produtos desejados e evitar as reacções secundárias [48]. As diferentes reacções que podem ocorrer incluem a desidratação, fragmentação, rearranjo, despolimerização, aromatização, condensação e carbonização [72].

Durante a pirólise, os três componentes principais da pirólise não são decompostos ao mesmo tempo, devido sobretudo às suas diferentes estruturas moleculares, que estão ligadas por várias ligações químicas que induzem diferentes estabilidades térmicas [38]. A hemicelulose é considerada o composto mais fácil de ser pirolisado, sendo que a sua decomposição ocorre a temperaturas entre os 250 e 350 °C, seguida da decomposição da celulose, que ocorre a temperaturas entre 325 e 400 °C. A lenhina é o componente mais estável que se decompõe mais lentamente, e a temperaturas mais elevadas de 300-550 °C [77] [78] [79] [80] [81].

A decomposição térmica da celulose é a mais estudada e melhor compreendida, devido sobretudo à abundância e à simplicidade da estrutura da celulose na biomassa [82]. A celulose produz por degradação térmica compostos como levoglucosan (LG), glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água [82] [83]. O mecanismo *Waterloo*, demonstrado na figura 18 é actualmente aceite para representar a via de decomposição da celulose. As três reacções primárias competitivas consistem na fragmentação, para obtenção de hidroxiacetaldeído e outros carbonilos, ácidos e álcoois; na despolimerização, para produção de levoglucosan e outros anidro açúcares primários; e na desidratação, para obtenção de *bio-char*, gases e água. A desidratação ocorre a baixas temperaturas (< 350 °C) e velocidades de aquecimento lentas, enquanto que a despolimerização ocorre a temperaturas mais elevadas (entre 300 e 450 °C), tal como a

fragmentação (a cerca de 600 °C). No entanto, espécies inorgânicas como cátions, bases, ácidos e sais podem ter um grande impacto sobre essas reacções ^[84].

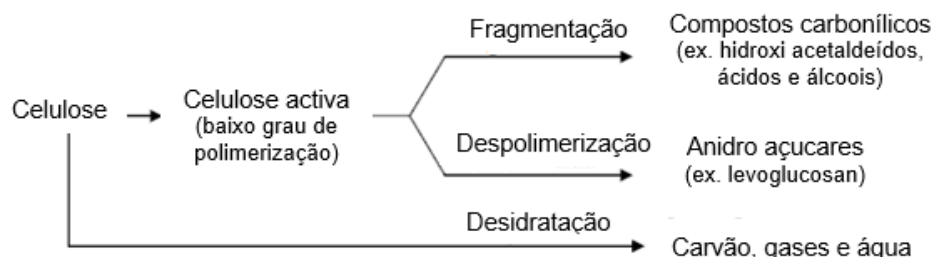


Figura 18 - Decomposição primária da celulose de acordo com o mecanismo Waterloo (adaptado de ^[84]).

No caso da hemicelulose, esta é menos resistente termicamente e a sua degradação origina ácidos carboxílicos, que são a base para a obtenção dos biocombustíveis, como o bio-óleo ^[83]. A xilana é o polímero mais estudado para a pirólise da hemicelulose, sendo o furfural um dos principais compostos da pirólise da xilana, sendo obtido por desidratação ^[77]. A sua decomposição ocorre de forma semelhante à celulose, nomeadamente por desidratação a baixas temperaturas (< 280 °C) e despolimerização a temperaturas mais elevadas. Relativamente à lenhina, esta é termicamente mais estável do que a celulose e hemicelulose ^[83]. Devido à sua decomposição mais lenta, a lenhina produz uma maior fracção de compostos aromáticos (originando os fenóis presentes no bio-óleo) e também o *bio-char* da pirólise ^[84]. A baixas temperaturas (< 500 °C) é favorecida a reacção de desidratação, enquanto que a temperaturas mais altas é formada uma diversidade de monómeros da lenhina, que se decompõem acima dos 700 °C, e entram na fase de vapor ^[84].

2.3.1. Diferentes processos de pirólise

A pirólise pode ser classificada de acordo com as condições de operação usadas, nomeadamente o tempo de aquecimento, a velocidade de aquecimento e o tempo de residência da fase gasosa, podendo ser classificada como pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise *flash* ^[38] ^[85] ^[86]. Na pirólise lenta, a obtenção de *bio-char* é o objectivo principal, obtendo-se maiores rendimentos deste produto em comparação com o bio-óleo. Também é usualmente pretendida a produção de bio-gás. Os processos de pirólise lenta podem ser divididos em pirólise lenta

convencional e carbonização ^[71]. A carbonização atinge temperaturas cerca de 400 °C, enquanto que a pirólise lenta convencional atinge temperaturas de cerca de 600 °C e tem sido aplicada principalmente para a produção de *bio-char* ^{[24] [71]}. Na pirólise convencional, os tempos de residência do vapor são na ordem dos minutos (normalmente entre os 5 e os 30 minutos) ^[39], e a velocidade de aquecimento é muito mais lenta do que a utilizada na pirólise rápida. A matéria-prima pode ser mantida a uma temperatura constante ou ser lentamente aquecida, e os vapores podem ser continuamente removidos à medida que são formados ^{[24] [39]}. Na carbonização, são aplicados longos tempos de residência, de horas ou até dias, com velocidades de aquecimento muito baixas. Normalmente, a temperatura baixa da carbonização (\approx até 400 °C), e o facto da decomposição térmica da biomassa prosseguir sob velocidades de aquecimento muito baixas, pode levar à ocorrência de reacções secundárias de cracking dos voláteis, maximizando o rendimento em produto sólido ^{[73] [87]}. Actualmente, a tecnologia de pirólise rápida é a mais usada ^[24]. A pirólise rápida é um processo que ocorre a elevadas temperaturas, sendo que a biomassa é rapidamente aquecida, favorecendo a produção de produtos líquidos e gasosos ^{[22] [65]}. Os processos de pirólise rápida produzem cerca de 60-75% (em peso) de bio-óleo líquido, 15-25% (em peso) de carvão sólido e 10-20% (em peso) de gases não condensáveis, dependendo da matéria-prima utilizada ^[38]. Os tempos de residência aplicados são na ordem dos segundos (0,5-10 s, normalmente <2 s) e as velocidades de aquecimento são muito elevadas (>10 -200 °C/s) ^[87]. Esta tecnologia pode ter custos de investimento relativamente baixos e elevada eficiência energética em comparação com outros processos, principalmente em pequena escala ^[38]. O processo de pirólise *flash* caracteriza-se por temperaturas ainda mais elevadas do que a pirólise rápida, superiores a 1000 °C, por velocidades de aquecimento também mais elevadas (cerca de 10^3 a 10^4 °C/s) e tempos de residência mais baixos (entre 30 e 1500 ms), resultando em rendimentos de bio-óleo muito altos, que podem atingir até 75-80% (em peso) ^[88]. Deste modo, a produção de bio-óleo a partir de pirólise de biomassa é tipicamente realizada através de pirólise *flash* ^[65]. Na tabela 9 encontra-se o resumo das principais condições operacionais para os diferentes tipos de pirólise ^{[38] [65]}.

Tabela 9 - Parâmetros de operação típicos e produtos dos vários processos de pirólise (adaptado de [38]).

	Pirólise Lenta	Pirólise Rápida	Pirólise Flash
Temperatura da pirólise (°C)	277-677	577-977	777-1026
Velocidade de aquecimento (K.s⁻¹)	0,1-1,0	10-200	> 1000
Tamanho das partículas (mm)	5,0-50,0	< 1,0	< 0,2
Tempos de residência dos sólidos (s)	450-550	0,5-10,0	< 0,5
Rendimento em produtos de pirólise (%)			
Bio-óleo	30,0	50,0	75,0
Bio-char	35,0	20,0	12,0
Bio-gás	35,0	30,0	13,0

A torrefacção é um processo particular de pirólise aplicado à biomassa em que esta é aquecida até temperaturas de 250-350 °C, com o objectivo de obter um *bio-char* com maior valor energético que o material original, usando tempos de residência elevados (de dias) [89].

Torna-se cada vez mais importante o conhecimento das influências de alguns factores no desempenho do processo de pirólise, como a selecção da matéria-prima (tipo de biomassa, tamanho de partícula e pré-tratamento de biomassa), a compreensão das condições operatórias da pirólise (temperatura e velocidade de aquecimento da reacção, tempo de residência dos sólidos, tamanho das partículas de biomassa), bem como as configurações do reaktor e variáveis diversas, como a adição de catalisadores e mecanismos de condensação de vapor [90] [91] [38]. Estes factores são importantes para a optimização dos processos de conversão térmica da biomassa, uma vez que podem afectar os fenómenos de transferência de calor e de massa durante a pirólise, tendo, portanto, uma influência importante nos resultados do processo de decomposição térmica. Consequentemente, permitem a obtenção dos rendimentos desejados dos três produtos (sólido, líquido e gás), sendo que a sua composição também pode apresentar diferenças significativas [92].

2.3.2. Tipos de reactores de pirólise

Vários modelos de reactor foram propostos para melhorar a eficiência dos processos de pirólise e otimizar o rendimento e qualidade do produto desejado (bio-óleo) [93]. Os tipos de design de equipamento de pirólise mais comuns são em leito fixo, leito fluidizado, ultra-rápido, de cone rotativo, pirólise ablativa e em vácuo [71] [94]. No geral, um bom projecto de reactor deve exibir elevadas velocidades de aquecimento e transferência de calor, e deve ter uma excelente capacidade de controlo de temperatura [95].

A operação em leito fixo geralmente ocorre com longos tempos de residência dos sólidos, baixo tempo de residência de vapor, baixa velocidade do gás e baixa carga de cinzas [38]. A biomassa introduzida no reactor é mantida fixa no leito de reacção (reactor), o calor é aplicado externamente a uma velocidade mais rápida, e é utilizado azoto como gás inerte para a produção de atmosfera não oxidante no sistema [67]. Os reactores de leito fluidizado são dos mais aplicados e consistem em sistemas que permitem a obtenção de elevados rendimentos de bio-óleo, ao usar tempos de residência curtos, rápida transferência de calor e rápida separação de vapor e *bio-char* [84]. Neste tipo de reactor, o tempo de residência é controlado pelo fluxo de gás de fluidização, e o aquecimento do reactor pode ser realizado por paredes ou tubos quentes, e injeção de gás aquecido [30]. Na pirólise ablativa, a pressão é exercida na amostra, que está em contacto com uma superfície quente, conduzindo à libertação de voláteis com transferência de calor elevada e rendimento em produto líquido elevado [71]. É necessária uma temperatura da parede do reactor inferior a 600 °C e também é desejável um elevado movimento relativo entre a partícula e a parede do reactor [30]. A operação a vácuo envolve a decomposição térmica da biomassa sob pressão reduzida [39], com baixos tempos de residência para os voláteis, e com um aquecimento mais lento da biomassa ao longo de uma série de andares, ao longo dos quais o material vai descendo [71]. Uma desvantagem da pirólise a vácuo é o facto de ocorrerem baixas taxas de transferência de calor e de massa [30], resultando em menores rendimentos de bio-óleo ($\approx 35\% - 50\%$) [38] [94]. Na pirólise em cone rotativo, a biomassa é enviada para o fundo de um cone em rotação, juntamente com partículas sólidas inertes, ocorrendo elevada transferência de calor. Este tipo de reactor não requer um gás transportador para a pirólise, o que facilita a recuperação dos produtos de bio-óleo [94].

2.4. Bio-óleo de pirólise

2.4.1. Características do bio-óleo de pirólise

Como referido anteriormente, o bio-óleo obtido pelo processo de pirólise é composto por moléculas de tamanhos diferentes, derivadas principalmente das reacções de despolimerização e fragmentação dos três componentes fundamentais de biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lenhina). Desta forma, a natureza química dos bio-óleos depende fortemente da matéria-prima e das variáveis de pirólise, definidas anteriormente [39]. Os óleos de pirólise da biomassa obtidos a temperaturas mais baixas contêm muitos componentes polares altamente oxigenados que ajudam a dissolver as frações fenólicas na água; a elevadas temperaturas de pirólise, a quantidade destes componentes orgânicos oxigenados diminui, o que resulta num maior poder calorífico [65]. Quimicamente o bio-óleo é uma mistura complexa de vários componentes, como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, guaiacóis, açúcares, furanos, alcenos, aromáticos, compostos de azoto e compostos oxigenados diversos, bem como partículas sólidas, e água [29] [94]. A composição química classificada por grupos funcionais com abundância relativa é mostrada na figura 19 [82].

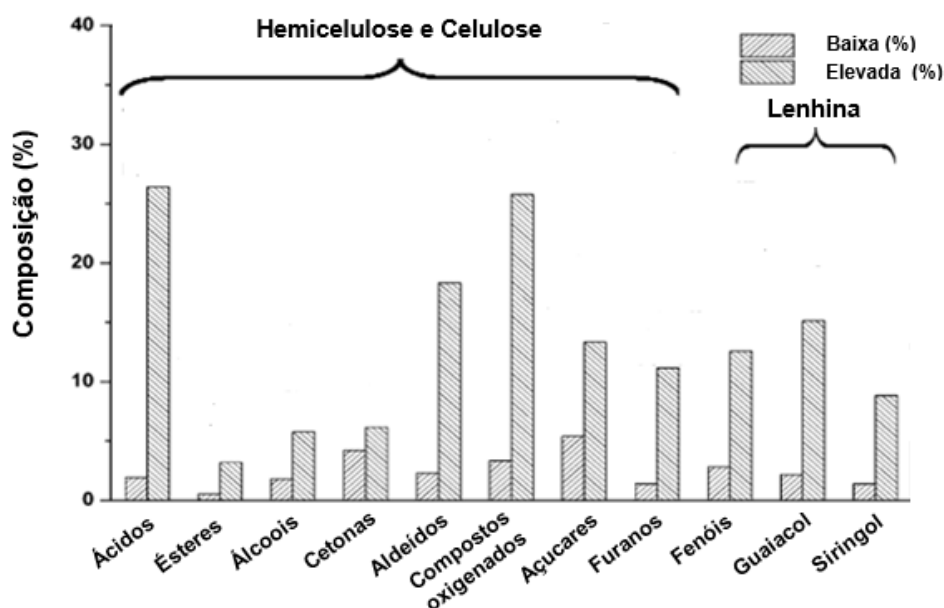


Figura 19 - Composição química do bio-óleo da biomassa lignocelulósica e as respectivas moléculas mais abundantes de cada um dos componentes (adaptado de [82]).

Os compostos guaiacol, siringol, e fenóis são formados a partir da decomposição da lenhina, enquanto que os compostos oxigenados (como o glicolaldeído e acetol), açúcares (como celobiose, fructose, glucose, anidrogucose) e furanos são originados pela decomposição da celulose e hemicelulose. Os ésteres (metanoato de metila, butirolactona), ácidos (ácido fórmico, acético e propanóico), álcoois (metanol, etanol e etilenoglicol), cetonas (acetona) e aldeídos (formaldeído e acetaldeído) formam-se normalmente a partir da decomposição da hemicelulose e celulose [30]. Como visualizado na figura 19, os compostos presentes em maior quantidade correspondem aos ácidos e aos compostos oxigenados.

Apesar das suas vantagens, nomeadamente por ser um combustível sustentável e amigo do ambiente [96], o bio-óleo obtido por pirólise apresenta algumas propriedades que o torna instável, limitando o seu uso nas suas variadas aplicações [95]. Essas propriedades consistem no elevado nível de oxigenação (devido sobretudo à presença de ácidos orgânicos e carbonilos, bem como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), alta viscosidade, corrosividade, elevada acidez e estabilidade relativamente baixa [29]. Além disso, os teores relativamente elevados de água e de compostos oxigenados no bio-óleo reduzem o seu poder calorífico e podem alterar significativamente as suas características de combustão [97]. O valor típico do poder calorífico do bio-óleo varia entre 16-19 MJ/kg [98]. O valor de LHV dos bio-óleos é apenas de 40-45% (em peso) do poder calorífico dos combustíveis de hidrocarbonetos [99], enquanto que o valor HHV dos bio-óleos numa base de volume é de 60% do poder calorífico dos óleos de hidrocarbonetos, devido ao elevado teor de oxigénio (35-50%, em peso), à presença de água (15-30%, em peso) e à elevada densidade do bio-óleo [39] [98]. A densidade do bio-óleo é de $\approx 1200 \text{ kg/m}^3$ comparativamente com o óleo combustível leve, que é de $\approx 850 \text{ kg/m}^3$ [100]. A elevada viscosidade, que pode variar de $25 \text{ m}^2/\text{s}$ até $1000 \text{ m}^2/\text{s}$ (medido a 40°C), depende da matéria-prima usada e do teor de água presente no bio-óleo [68]. A elevada acidez do bio-óleo (pH entre 2-3) [98] é devida à quantidade significativa de ácidos carboxílicos, principalmente ácidos fórmico e acético, que torna os bio-óleos extremamente instáveis [82] [101]. Também é possível a presença de sólidos ou fracções, que podem sofrer polimerização, bem como a presença de ácidos e de oligómeros de lenhina de alto peso molecular, que também contribuem para a instabilidade do bio-óleo. Relativamente à solubilidade do bio-óleo, esta pode variar: o bio-óleo é praticamente miscível com solventes polares, tais como metanol, iso-propanol e acetona, mas é totalmente

imiscível com derivados de petróleo. Isto deve-se ao elevado teor de oxigénio, que é semelhante ao da biomassa ^[102]. Na tabela 10 encontram-se os valores típicos da composição elementar dos bio-óleos obtidos por pirólise da biomassa, em comparação com o petróleo bruto.

Tabela 10 - Composição elementar típica do bio-óleo e do petróleo bruto (adaptado de ^[103]).

Composição	Bio-óleo	Petróleo bruto
Água (% massa)	15,0-30,0	0,1
pH	2,8-3,8	—
Densidade (kg/L)	1,05-1,25	0,86-0,94
Viscosidade, 50 °C (cP)	40-100	180
PCS (MJ/kg)	16-19	44
Carbono (% massa)	55-65	83-86
Oxigénio (% massa)	28-40	< 1
Hidrogénio (% massa)	5-7	11-14
Enxofre (% massa)	< 0,05	< 4,00
Azoto (% massa)	<0,40	< 1,00
Cinzas (% massa)	< 0,20	0,10
H/C	0,90-1,50	1,50-2,00
O/C	0,30-0,50	≈ 0,00

2.4.2. Upgrading do bio-óleo de pirólise

Considerando os principais desafios na produção de bio-óleo por pirólise de biomassa lignocelulósica e as suas limitações, que consistem essencialmente no seu baixo rendimento e na sua baixa qualidade, devido às propriedades do bio-óleo obtido, descritas anteriormente, torna-se necessário melhorar a qualidade deste, através de modificações químicas (*upgrading*) ^[28]. Estas modificações consistem na remoção ou alteração de grupos indesejados no bio-óleo, principalmente os que contêm oxigénio, e na fragmentação dos compostos existentes em compostos de menor peso molecular ^{[82] [104]}. Os efeitos destas modificações consistem na redução do rácio O/C e um aumento do rácio H/C, que são usados como indicadores de um maior conteúdo energético do produto. Para tal, são aplicadas reacções catalisadas ao bio-óleo produzido (*upgrading* catalítico), ou o bio-óleo pode ser obtido por pirólise rápida catalítica, ocorrendo a formação e a modificação no mesmo processo ^{[29] [69]}. As reacções de *upgrading* do

bio-óleo são maioritariamente reacções de hidrodessoxigenação (HDO), com recurso ao hidrogénio, ou reacções de *cracking* catalítico normalmente catalisadas com zeólitos [30] [105].

O *cracking* catalítico com recurso a zeólitos ácidos afecta radicalmente as características do bio-óleo, resultando num maior teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados menos pesados em comparação com o bio-óleo térmico. No entanto, as reacções desoxigenantes levam principalmente à obtenção de água, o que reduz o poder calorífico do bio-óleo [12]. No *cracking* catalítico são produzidos compostos aromáticos, parafinas e olefinas [82].

A oxidação desidrogenante consiste num processo de hidrotratamento do bio-óleo [82], que permite diminuir o teor em oxigénio nos combustíveis derivados da biomassa, com adição de hidrogénio pressurizado, e com recurso a catalisadores de sulfuretos ou óxidos de metais em suportes de alumina ou sílica, ou semelhantes [69]. As condições do processo normalmente envolvem temperaturas entre 300 e 400 °C, e pressão parcial de hidrogénio entre 35 e 180 bar [12]. A utilização de hidrogénio, a elevadas pressões, apesar de normalmente providenciar bons resultados, como bio-óleos estáveis, menos densos e menos corrosivos, tem custos elevados, para além de que este processo é complexo e envolve várias etapas [69]. Desta forma, a pirólise rápida catalítica, que combina a pirólise da biomassa e o *upgrading* catalítico num sistema com um único reactor, surge como um processo mais eficiente e económico [28]. Uma vantagem da pirólise catalítica em relação ao *upgrading* após a pirólise é o facto de ser evitada a revolatilização do bio-óleo (para separar as fases produzidas e o catalisador), que é um processo que degrada em parte os compostos presentes [101]. No entanto, a pirólise catalítica é muito difícil de controlar devido à existência de inúmeros compostos que sofrem diferentes reacções [82]. Estas dificuldades implicam que os catalisadores desenvolvidos sejam muito activos e selectivos, e que sejam resistentes à desactivação, recicláveis e baratos [30].

Vários estudos envolvem uma série de melhorias nos catalisadores usados no *upgrading* do bio-óleo, tendo por base vários objectivos, como a optimização do processamento catalítico para as melhores propriedades do bio-óleo; aumento da eficiência e selectividade dos catalisadores; selectividade para produzir um teor de compostos oxigenado de maior valor (mas menos aromático); melhorar a utilização de hidrogénio no processo [94]. Os catalisadores mais utilizados consistem em materiais à base zeólitos, que consistem em aluminossilicatos cristalinos de origem natural ou sintética [106], com estruturas tridimensionais complexas, com actividade

catalítica ácida. Um dos zeólitos mais aplicado é o H-ZSM5, devido à sua elevada acidez, com rácio Si/Al relativamente baixo, com uma estrutura de poros selectiva, e baixa afinidade pela formação de coque ^[107]. Outros zeólitos, como o HY e a H-mordenite podem ser utilizados, havendo também interesse no *upgrading* de bio-óleo por aplicação deste no processo de *cracking* catalítico fluidizado (FCC) utilizado para petróleo ^[69].

Actualmente, também se pode recorrer a outros tipos de catalisadores, que são tão eficazes quanto os catalisadores tradicionais (zeólitos), e que podem ser produzidos a um preço muito mais barato, e contaminam menos o *bio-char* também produzido no processo ^[98] ^[108]. Esse tipo de catalisadores podem ser, por exemplo, óxidos metálicos ou carbonatos alcalinos, que durante o processo de pirólise favorecem reacções de desidratação, descarbonilação e *cracking* das moléculas orgânicas pesadas em moléculas mais pequenas, como também podem reduzir os compostos oxigenados presentes no bio-óleo, através de reacções de libertação de oxigénio na forma de, por exemplo, CO₂ e H₂O ^[36] ^[69] ^[95]. Por exemplo, o óxido de cálcio, CaO, tem sido utilizado na pirólise para obtenção de um líquido com baixa viscosidade e baixos conteúdos de enxofre e oxigénio. Estudos realizados para a pirólise catalítica da biomassa, em leito fluidizado, obtiveram um produto líquido com uma redução de 21% no teor de oxigénio. Portanto, o CaO parece ser um catalisador promissor para o processo de pirólise catalítica, uma vez que permite obter um bio-óleo com melhor qualidade, e é relativamente barato e abundante ^[36] ^[108]. Os carbonatos alcalinos permitem também a remoção de ácidos contidos no bio-óleo, o que permite a redução da corrosividade e do pH, melhorando assim o poder calorífico do bio-óleo ^[109].

A relação catalisador/biomassa deve ser optimizada para garantir um contacto eficiente entre os vapores de pirólise e os locais activos do catalisador. A aplicação do catalisador no processo de pirólise pode ocorrer por pré-mistura com a biomassa, ou após a introdução desta, caso seja pretendido que o catalisador contacte em maior grau com a fase gasosa ^[82] ^[110]. A melhoria das características do bio-óleo por reacções catalisadas, para além de tornar este produto mais interessante para aplicação energética, pode também aumentar a presença de compostos de valor acrescentado para outras aplicações como a síntese. Uma das principais características dos catalisadores consiste no aumento da presença de compostos orgânicos leves, que modificam e melhoram o bio-óleo como precursor de combustível e produtos químicos viáveis ^[108]. A possibilidade de obtenção de vários produtos com diferentes aplicações a partir de

determinado tipo de biomassa indica que a pirólise é um processo de grande utilidade para o desenvolvimento de biorefinarias.

2.4.3. Aplicações do bio-óleo de pirólise

O bio-óleo, como combustível limpo, tem várias vantagens ambientais em relação aos combustíveis fósseis, nomeadamente o facto de serem menos poluentes. Os bio-óleos não geram emissões de SO_x, uma vez que a biomassa vegetal contém quantidades insignificantes de enxofre, e, por exemplo, geram menos de 50% das emissões de NO_x do que o diesel numa turbina a gás ^[29]. O bio-óleo é também um biocombustível líquido de menor custo, com grande facilidade de transporte, armazenamento e bombeamento ^[111]. Pode facilmente substituir os combustíveis derivados de petróleo (gasóleo ou diesel) em muitas aplicações incluindo caldeiras, fornos, turbinas a gás e motores de baixa e média velocidade, onde é queimado para geração de electricidade e calor ^{[39] [67]}. Pode ser usado como um combustível de transporte após o seu *upgrading*, ou como matéria-prima para refinarias ^[65], bem como para produção de diversos produtos químicos (por exemplo, agro-químicos, fertilizantes, ácidos), na fabricação de adesivos (por exemplo, bio-aglutinante de asfalto), e produção de produtos farmacêuticos, surfactantes e polímeros biodegradáveis ^[29]. Uma aplicação de grande importância consiste na produção de gás de síntese e hidrogénio, através dos processos de *steam reforming* e gaseificação ^{[38] [48]}.

3. Parte Experimental

Neste Capítulo é apresentada a biomassa utilizada neste trabalho, nomeadamente resíduos alimentares (cascas de frutos secos, de frutas, de batata branca e batata doce e resíduos de chá e café), em termos de identificação e caracterização. São também apresentados os procedimentos experimentais de termogravimetria e de pirólise, incluindo as respectivas montagens, os passos necessários e as condições experimentais de cada ensaio. Referem-se ainda as técnicas de caracterização dos produtos obtidos no processo de pirólise, nomeadamente as técnicas ATR-FTIR e Termogravimetria, para caracterização do bio-óleo e do *bio-char*.

3.1. Biomassa utilizada

O alvo de estudo deste trabalho consiste na biomassa lignocelulósica, mais propriamente resíduos alimentares, que constituem matérias impróprias para consumo ou processamento, como cascas de frutos secos (incluindo casca de amêndoa, noz e avelã), cascas de frutas (laranja e banana), cascas de batata branca, batata doce, resíduos de café e de chá. As cascas de frutos secos são constituídas principalmente por hemicelulose, celulose e lenhina. Os resíduos de frutas são constituídos principalmente por açúcares solúveis (por exemplo, glicose, frutose e sacarose), celulose, hemicelulose e lenhina, podendo também conter ácidos gordos. A casca de banana, por exemplo, contém elevados teores de hemicelulose e amido. As cascas de batata contêm uma grande quantidade de amido, polissacarídeos não amidosos, polifenóis, proteína, celulose e hemicelulose. As borras de café contêm muitos óleos, enquanto que os resíduos de chá são constituídos principalmente por celulose. Toda a biomassa utilizada no trabalho é originária de Portugal. Como referido anteriormente, a biomassa a ser utilizada na pirólise deve conter o mínimo de humidade possível. Deste modo, após a recolha e lavagem das cascas (excepto as cascas de frutos secos) procedeu-se à sua secagem, na estufa *Pol-Eko Aparatura*, a 60 °C. Toda a biomassa usada (excepto as borras de café) foi triturada e posteriormente peneirada até obtenção de um pó fino. Para tal, recorreu-se a um fraccionamento granulométrico das amostras previamente trituradas, num peneiro *Retsch, ASTM*, em aço *inox* com diâmetro de malha de 1 mm. As amostras reduzidas a pó podem assim ser utilizadas tanto nos ensaios de

análise termogravimétrica, como nos ensaios de pirólise para produção do bio-óleo desejado. Na figura 20 encontram-se imagens das biomassas utilizadas. Para além das biomassas individuais referidas, foi também utilizado uma mistura das biomassas (constituída pela mistura das cascas de banana, laranja, batata branca, batata doce, noz, avelã e resíduos de chá e café).



Figura 20 – Resíduos alimentares estudados, após secagem.

3.2. Termogravimetria

Quando uma substância é sujeita a tratamento térmico sofre transformações físico-químicas que podem envolver variação de peso, entalpia, transições cristalinas, alterações em propriedades mecânicas, magnéticas, ópticas, etc. A análise térmica consiste num conjunto de métodos que permitem medir a propriedade de uma substância e avaliar essas transformações, em função do tempo e temperatura ^[68]. A informação que é possível retirar através das técnicas de análise térmica inclui estabilidade térmica, identificação e caracterização de compostos, cinética e mecanismo de reacções, formas e causas de degradação de materiais, entre outros. Existem várias técnicas de análise térmica, tais como a termogravimetria (*thermogravimetry*, TG), a análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*, DTA), a calorimetria de varrimento diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC), a análise mecânica dinâmica (*dynamic mechanical analysis*, DMA), a análise termomecânica (*thermomechanical analysis*, TMA), entre

outras ^[112]. Devido à dificuldade em retirar conclusões directas dos resultados e à dependência de muitas variáveis, as técnicas de análise térmica podem e devem ser utilizadas em conjunto com outros tipos de técnicas, como por exemplo a cromatografia gasosa, a difracção de raios-X, a análise de infravermelho e a microscopia de varrimento electrónico.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica normalmente utilizada para quantificar a perda de peso de uma amostra em relação à temperatura e ao tempo ^[96]. O seu principal objectivo consiste em caracterizar o comportamento térmico dos tipos de resíduos de biomassa durante a pirólise ^[40]. A degradação da biomassa numa atmosfera inerte é caracterizada pelo comportamento dos seus componentes e a proporção de cada componente na biomassa varia dependendo da espécie, sendo o seu processo de decomposição dependente da concentração e composição dos compostos principais ^[96] ^[113]. As principais características térmicas das curvas TG são as temperaturas de início e de fim do fenómeno e a perda de peso máxima. Podem-se observar nas curvas diferentes comportamentos durante a pirólise, em termos de perda de massa, o início e fim da temperatura de reacção, o grau de degradação e a temperatura máxima de degradação. Os diferentes comportamentos devem-se sobretudo à composição, uma vez que as características de degradação térmica dos materiais lignocelulósicos são fortemente influenciados pela sua composição química (celulose, hemicelulose, lenhina) ^[40]. Na figura 21 encontra-se representado um processo de decomposição num só passo, caracterizado pelas temperaturas inicial, T_i , e final, T_f , que devem ser interpretadas como as temperaturas mínimas às quais o início e o fim do processo apresentam perda de massa detectável pelo equipamento ^[112].

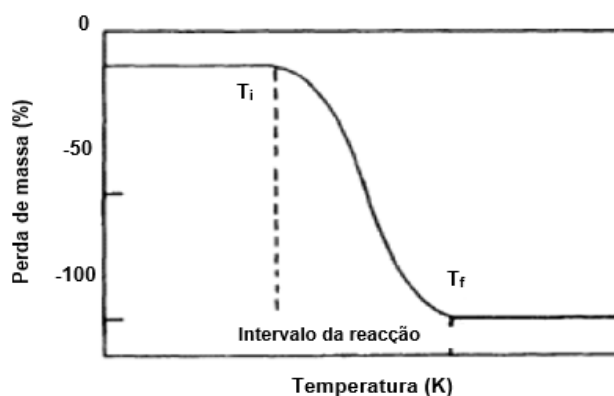


Figura 21 - Exemplo de um gráfico resultante de uma análise TG (adaptado de ^[112]).

Normalmente recorre-se às derivadas das curvas TG, ou seja, à análise gravimétrica térmica diferencial (DTG), uma vez que as curvas DTG permitem uma melhor visualização do perfil de decomposição dos componentes da biomassa, o que facilita a análise das características térmicas da biomassa e seus componentes. Num gráfico de DTG, uma inflexão da TG passa a ser um mínimo, e um intervalo de temperatura em que a TG regista valores constantes corresponde a uma DTG nula. O máximo de variação de massa (máximo de declive na TG) é registado como um pico na DTG, sendo mais fácil de identificar. Na figura 22 é possível visualizar um exemplo de gráfico TG com dois processos de decomposição e o correspondente gráfico DTG. Outra utilidade dos dados de DTG consiste no facto da área abaixo da curva ser proporcional à perda de massa ^[112].

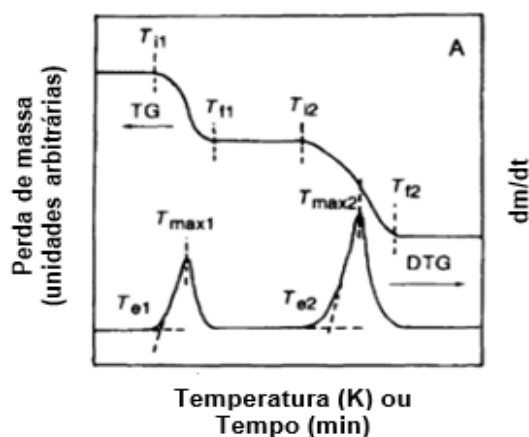


Figura 22 - Exemplo de gráfico de análise TG e respectivo gráfico de DTG (adaptado de ^[112]).

Essas curvas são potencialmente adequadas para classificar diferentes tipos de biomassa ^[103]. No entanto, os dados de DTG, por resultarem de derivação, apresentam mais ruído, sendo habitualmente aplicado algum tipo de *smoothing*. Nas curvas DTG podem ser observados diferentes processos característicos da decomposição dos três componentes principais da biomassa, a diferentes temperaturas, que dependem da composição da biomassa utilizada, como também da velocidade de aquecimento ^[113] ^[114]. Dois dos processos observados estão relacionados com a decomposição da celulose e hemicelulose (e parte da lenhina), que são altamente reactivas e decompõem-se a temperaturas mais baixas. Embora a lenhina se comece a decompor ao mesmo tempo que a celulose e hemicelulose, a sua degradação completa só ocorre a temperaturas mais elevadas ^[115]. De acordo com vários estudos realizados,

a decomposição de hemicelulose e celulose deverá ocorrer numa faixa de temperatura de 200-400 °C, enquanto que a lenhina é decomposta em toda a faixa de temperatura entre 200-600 °C. A temperaturas mais baixas ocorre em primeiro lugar a decomposição da hemicelulose, normalmente entre 150-325 °C, seguida da decomposição da celulose, normalmente a temperaturas entre 300-400 °C ^[116]. Isto pode ser observado na figura 23, onde está representada uma curva típica de DTG, que mostra a perda de massa da amostra de biomassa lignocelulósica (casca de noz) em função da temperatura. Estas gamas de temperaturas descritas correspondem a valores aproximados para a biomassa em geral, podendo a variabilidade de proporções e propriedades dos componentes em diferentes tipos de biomassa conduzir a desvios dos valores apresentados ^[40].

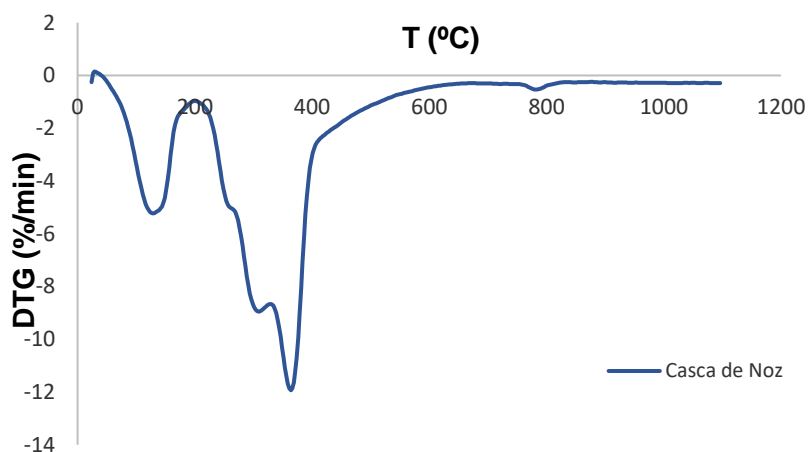


Figura 23 - Curva DTG da análise termogravimétrica da biomassa (casca de noz) obtida no trabalho experimental (atmosfera inerte, N₂, e velocidade de aquecimento de 25 °C/min).

De acordo com o perfil típico de degradação da biomassa durante a pirólise, apresentado pelas curvas DTG, é possível concluir que essa degradação é feita em três estágios distintos: secagem (remoção de humidade), desvolatilização, e formação de carvão ^[40]. A primeira região de perda de massa, ocorre a temperaturas mais baixas, normalmente inferiores a 200 °C, e deve-se à remoção de humidade e volatilidade leve, ocorrendo perda de água, de CO₂ e CO ^[96]. A perda de peso máxima pode-se dever ao elevado teor de humidade e à baixa temperatura de libertação volátil. Num segundo estágio ocorre desvolatilização, que é suposto ser o passo durante o qual a pirólise de biomassa é produzida, sendo nesta segunda fase que ocorre perda de peso máxima. Neste estágio, a mesma perda de massa das amostras deve-se ao mesmo teor

de holocelulose (conjunto de celulose e hemicelulose) que elas contêm. As amostras de biomassa que apresentam menor perda de massa são as que apresentam baixo teor de holocelulose [40]. O processo de desvolatilização é considerado completo a uma temperatura de 600 °C, pois a perda de massa é quase constante e o resíduo é cerca de 25% em massa [116]. O terceiro estágio deve-se sobretudo à decomposição da lenhina, ocorrendo maioritariamente a formação de *bio-char* (resíduo sólido) [96][117]. A partir das curvas DTG, observa-se que o aumento da velocidade de aquecimento aumenta a taxa de perda de massa (%), por minuto, em diferentes zonas de volatilização [103].

A decomposição da lenhina produz o resíduo sólido máximo (42% em peso) em comparação com a hemicelulose (32% em peso) e a celulose (5% em peso) [96]. A celulose contribui principalmente para a produção do bio-óleo, enquanto que a hemicelulose produz um menor rendimento de bio-óleo e maiores rendimentos de gás e *bio-char*. A lenhina é o componente responsável pela produção de um menor rendimento em bio-óleo e maior rendimento em *bio-char* [75]. Deste modo, quanto maior a composição de lenhina na amostra de biomassa, maior é a quantidade de resíduos de carbono produzida, devido a uma menor degradação térmica [118].

3.2.1. Instrumentação e operação

A técnica de termogravimetria (TG) propriamente dita, mede a variação de massa de um material, consoante um de dois modos: em função do tempo a uma temperatura fixa (modo isotérmico); ou a temperatura variável (modo não-isotérmico), podendo neste caso ser em função do tempo e/ou da temperatura [119]. Tanto as técnicas isotérmicas como as não isotérmicas são geralmente usadas para investigar a reactividade dos materiais e avaliar as suas propriedades físicas e químicas, obtendo uma variedade de correlações que prevêem as condições ideais para os tipos de biomassa usados [118]. A variação de massa da amostra em TG é devida à libertação ou absorção de compostos gasosos, resultantes de interacção com a atmosfera aplicada ou devido à temperatura. A TG pode ser aplicada a materiais sólidos ou líquidos, em que ocorram processos térmicos que apresentem variação de massa [112].

Para uma melhor compreensão e análise dos resultados de uma análise termogravimétrica deve ser incluída informação relativamente à amostra utilizada (identificação,

pré-condicionamento, forma e dimensões, por exemplo), às características do cadinho e restante instrumentação, às condições experimentais (atmosfera e velocidade de aquecimento, por exemplo), entre outras ^[112]. Os dados registados são influenciados por parâmetros experimentais, como a geometria, volume e massa da amostra, a velocidade de aquecimento, a forma e natureza do cadinho, a natureza e a composição da atmosfera presente na vizinhança da amostra. A influência destes factores é sentida maioritariamente na temperatura ^[112]. Em termos da massa utilizada para as análises, esta deve ser usada na ordem das dezenas de mg, sendo que para as amostras sólidas, estas devem ser usadas em pó, com tamanhos de partícula mínimos. Esta forma de utilização da amostra contribui para o seu adequado empacotamento dentro do cadinho, o que minimiza efeitos indesejáveis durante o processo e a possibilidade de ejeção de material para fora do cadinho durante a progressão da análise ^[112]. A utilização de diferentes gases na câmara de TG pode afectar as medições de temperatura devido à variação de propriedades do gás como a condutividade e a densidade com a temperatura e pressão. Diversos gases, inertes ou não, podem ser utilizados como atmosfera na câmara de TG, de acordo com o objectivo da análise. Também diferentes pressões podem ser aplicadas, desde vácuo até atmosferas pressurizadas de 300 MPa ^[112].

O equipamento de TG consiste basicamente numa termobalança, que é uma combinação de uma microbalança e de um forno, com temperatura e atmosfera controláveis, e instrumento para registar simultaneamente os dados provenientes dos sensores. A termobalança deve estar isolada de vibrações mecânicas, e não deve ser exposta a fortes correntes de ar, altos níveis de humidade ou grandes flutuações da temperatura ambiente (> 10 K). O cadinho contendo a amostra é colocado no mecanismo de pesagem da microbalança, sendo que esta deve registar a massa da amostra de forma precisa e reprodutível, sob diferentes atmosferas e temperaturas. Existem cadinhos de tamanhos, formas e materiais variados, sendo habitualmente de alumínio, quartzo ou alumina (cerâmica). A transmissão de calor para a amostra não deve ser afectada pelo cadinho, devendo este apresentar valores apropriados de condutividade térmica e de outras propriedades ^[112].

A figura 24 mostra o modelo do equipamento usado no presente trabalho experimental, para realização das análises termogravimétricas à biomassa (utilizou-se uma termobalança *NETZSCH STA 409 PC*).



Figura 24 - Instrumento geral usado nas análises termogravimétricas da biomassa (adaptado de ^[120]).

Este aparelho dispõe de um cadinho cilíndrico de alumina, onde se colocou as amostras com uma massa variando entre 60 a 100 mg ao longo do período de utilização para as análises. A termogravimetria para análise do bio-óleo e *bio-char* decorreu em atmosfera oxidante (ar), enquanto que para a biomassa decorreu com fluxo de azoto na câmara de análise, de modo a que a operação seja em atmosfera inerte para reproduzir as condições de pirólise. O fluxo dos gases foi ajustado com um medidor de fluxo mássico *Brooks 5850TR* e um controlador proporcional *Brose 5878*, e o escape de gases foi conduzido para a atmosfera exterior.

Não foram efectuados estudos cinéticos, pelo que se utilizou a mesma velocidade de aquecimento para a análise das diferentes amostras de biomassa, nomeadamente de 25 °C/min. O programa de temperaturas utilizado em todos os ensaios foi o mesmo, com início a 30 °C e fim a 1100 °C. A sequência de passos para a execução de cada ensaio termogravimétrico foi a seguinte: começou-se pela inertização da câmara de análise com gás inerte (azoto), pesagem do cadinho e pesagem da amostra no cadinho após tarar a sua massa; introduziu-se o cadinho com a amostra na câmara de análise e iniciou-se o ensaio termogravimétrico, com o programa de temperaturas pretendido; após o fim do ensaio, procedeu-se à remoção do cadinho e do arrefecimento da câmara de análise.

3.3. Pirólise

A técnica de pirólise aplicada às amostras de biomassa (resíduos alimentares) decorreu numa montagem laboratorial que consiste num reactor de leito fixo vertical que se instala num forno (*Eurotherm*) cilíndrico com controlo de temperatura, e com circulação de um gás inerte. O

reactor utilizado consiste numa coluna de vidro com 1,8 cm de diâmetro e 53,6 cm de altura, no qual são colocadas duas pequenas camadas de lã de vidro, entre as quais é inserido um enchimento de material sólido inerte que consistiu em carboneto de silício (*carborundum*, SiC). A amostra de biomassa é colocada por cima da camada superior. Na figura 25 encontra-se representado o reactor utilizado no trabalho experimental.

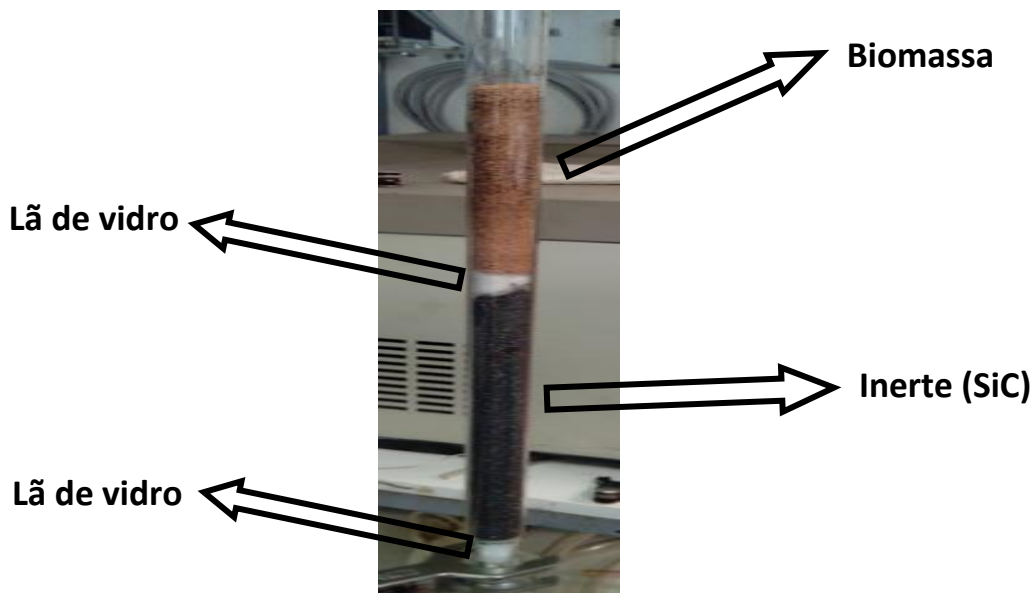


Figura 25 - Reactor (coluna vertical) utilizado nos ensaios de pirólise.

A montagem experimental inclui também um condensador, no fundo da coluna, que é introduzido num banho de gelo. Durante o processo de pirólise, a maioria do produto líquido (bio-óleo), condensa no material inerte presente na coluna de vidro, de onde é recuperado com solventes apropriados, e uma pequena quantidade atravessa o inerte, e chega ao recipiente de condensado que se encontra no fundo da coluna, de onde também pode ser recuperada. O produto sólido da pirólise (*bio-char*), que é o resíduo da amostra, permanece na coluna, sendo facilmente retirável pelo topo para proceder à sua pesagem. Na figura 26 encontra-se uma representação da montagem utilizada para a pirólise, incluindo reactor e condensador.

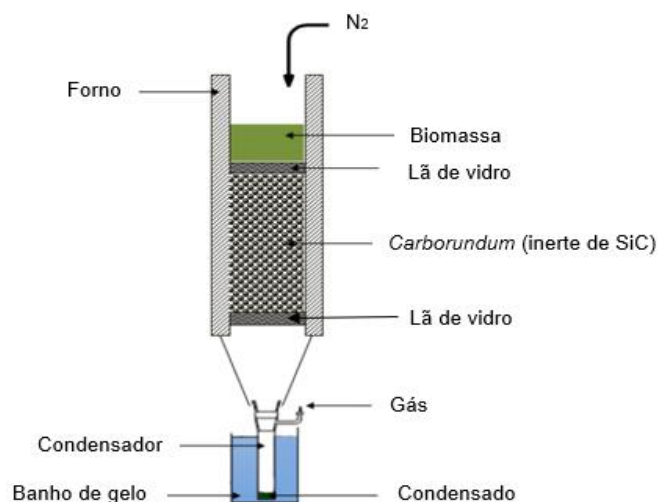


Figura 26 - Representação da instrumentação utilizada nos ensaios de pirólise (adptado de ^[121]).

O gás inerte usado nos ensaios foi azoto proveniente de uma botija (*Air Liquide*, classe 2-1A), cujo fluxo para a coluna foi ajustado com um medidor de fluxo mássico *Brooks 5850TR* e um controlador proporcional *Brose 5878*. O controlador debita entre 0 e 2 L/min e o termo proporcional foi mantido em cada ensaio a cerca de 75 % do valor máximo. A operação de pirólise decorreu durante 15 minutos em cada ensaio (valores otimizados noutros trabalhos similares) ^[122] e o escape de gases foi direccionado para o exterior das instalações.

Na figura 27 encontra-se representado um esquema do reactor após a reacção de pirólise, onde se pode verificar as diferenças dos constituintes do reactor antes e depois da reacção. Pode-se observar uma parte mais escura na camada superior do reactor, que representa o bio-char produzido após pirólise das amostras de biomassa.

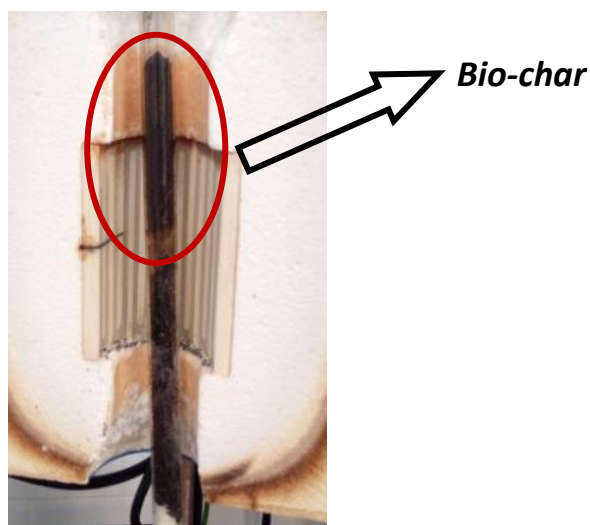


Figura 27 - Representação do reactor e *bio-char* produzido após os ensaios de pirólise.

Foram realizados os mesmos procedimentos para cada ensaio de pirólise. Inicialmente, programou-se a temperatura do forno até um valor próximo da temperatura pretendida para o ensaio, para pré-aquecimento do forno. Fez-se a preparação da coluna para introdução da amostra: colocou-se a primeira camada de lã de vidro no fundo, por cima da qual se colocou o carboneto de silício até uma determinada altura, e novamente uma camada de lã de vidro no topo. A amostra de biomassa foi colocada na camada superior da coluna, depois de pesada, tendo-se utilizado nos ensaios uma massa de 10g para cada amostra. A coluna foi inertizada com azoto durante uns minutos e, de seguida, colocou-se o reactor dentro do forno cilíndrico, com o forno e o fluxo de azoto desligados. Fez-se a programação da temperatura do forno para o valor pretendido para o ensaio e ligou-se o fluxo de azoto. Os ensaios tiveram início quando a temperatura do forno pretendida foi atingida, e após o tempo de ensaio (15 minutos), cortou-se o fluxo de azoto e desligou-se o aquecimento. Deixou-se o reactor arrefecer, sendo posteriormente removido do forno. O *bio-char* contido na parte superior do leito foi removido e pesado. Removeu-se também a camada superior de lã de vidro, e procedeu-se à extracção do bio-óleo presente na matéria inerte da coluna e no recipiente de condensado com solventes apropriados (acetona). De seguida, removeu-se o inerte e a camada inferior de lã de vidro, e procedeu-se à secagem do bio-óleo no rota-vapor para evaporação dos solventes. Após evaporação dos solventes, o bio-óleo foi pesado, para posterior determinação do seu rendimento.

Foram ainda realizados ensaios de pirólise com recurso a catalisadores (*upgrading* do bio-óleo). O catalisador foi misturado com a biomassa antes de serem introduzidos no reactor de pirólise, tendo-se utilizado uma massa de catalisador de cerca de 2 g, para uma massa de biomassa de 10g (20% em massa de catalisador).

A operação de pirólise foi aplicada a cada uma das amostras de biomassa, a uma temperatura de 400 °C. Esta temperatura foi seleccionada de acordo com os dados obtidos na análise termogravimétrica às amostras de biomassa, onde se verificou que as velocidades máximas de decomposição térmica ocorreram em torno dos 400 °C. Tendo em conta a temperatura utilizada e os rendimentos em produtos pirolíticos obtidos, considera-se que o processo aplicado no trabalho consiste em pirólise intermédia (em escala laboratorial).

3.4. Técnicas de caracterização dos produtos de pirólise

3.4.1. Espectroscopia do infravermelho por reflectância difusa (ATR-FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR) é uma das mais aplicadas técnicas de espectroscopia. A sua aplicação é simples e rápida, permitindo a identificação de componentes numa amostra, nomeadamente os diversos grupos funcionais presentes, bem como determinar a sua quantidade relativa ^[123]. Esta técnica baseia-se no fenómeno da absorção infravermelha por vibrações moleculares. Ao irradiar uma molécula com ondas eletromagnéticas dentro da faixa de frequência infravermelha, uma frequência particular pode corresponder à frequência vibracional da molécula, causando vibração molecular ^[124]. Deste modo, o funcionamento desta técnica consiste basicamente em fazer incidir numa amostra radiação infravermelha, sendo que parte dessa radiação incidente é absorvida e outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e a transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra o que permite a identificação dos compostos, com o conhecimento prévio dos espectros FTIR característicos de compostos que possam estar presentes na amostra ^[123].

Os componentes básicos de um espectrómetro FTIR consistem no seguinte: fonte, interferômetro, amostra, detector, amplificador, conversor analógico-digital e computador. A radiação proveniente de uma fonte apropriada passa através de um interferômetro para a amostra antes de atingir um detector. Após a amplificação do sinal, onde as contribuições de alta frequência são eliminadas por um filtro, os dados são convertidos em forma digital por um conversor analógico-digital e transferidos para o computador para a transformação de Fourier ^[125].

A espectroscopia FTIR pode ser aplicada para avaliar o bio-óleo obtido na pirólise, existindo vários exemplos desta aplicação. Deste modo, com a análise FTIR podem ser identificados grupos funcionais, que se sabe que existem em certos compostos, levando à sua identificação ^[126]. A avaliação do espectro obtido pela técnica de FTIR, é necessário ter informação sobre os grupos funcionais que se podem identificar e as correspondentes posições

no espectro. Um exemplo é dado na tabela 11 ^[127]. Os espectros FTIR foram traçados num espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum TWO com um acessório de reflectância difusa (ATR) da Pike Industries monido dum cristal de ZnSe.

Tabela 11 - Grupos funcionais e classes de componentes identificáveis no espectro FTIR (daptado de ^[127]).

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Componentes
3500-3200	O-H stretching	Água, poliméricos O-H
3050-2800	C-H stretching	Alcanos
1750-1650	C=O stretching	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, quinonas
1645-1500	C=C stretching	Alcenos
1475-1350	C-H bending	Alcanos
1300-1150	C-O stretching	Álcoois
1300-1150	O-H bending	Fenóis, ésteres, éteres
1150-1000	C-H bending	Alcenos
900-675	O-H bending	Aromáticos

4. Resultados Experimentais

4.1. Termogravimetria

A termogravimetria permitiu uma análise semi-quantitativa do conteúdo lignocelulósico, entre outros (amidos e óleos), e respectivas temperaturas de decomposição dos principais componentes das várias amostras de biomassa, bem como a obtenção de dados úteis sobre as condições a usar no processo de pirólise da biomassa.

4.1.1. Determinação do conteúdo lignocelulósico

Para a determinação dos teores dos componentes das amostras de biomassa em estudo foram utilizados os dados da derivada temporal da perda de massa em função da temperatura, para a velocidade de aquecimento usada no estudo, de 25 °C/min. Nas figuras 29 a 31 é possível visualizar graficamente estes resultados para as diferentes amostras de biomassa analisadas.

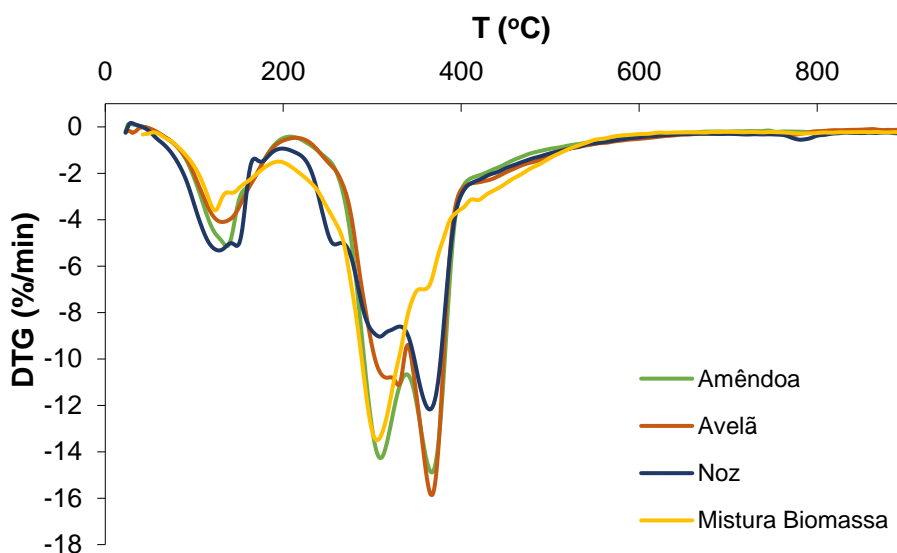


Figura 28 - Curva DTG da análise termogravimétrica da biomassa (casca de frutos secos e mistura de biomassa) obtida no trabalho experimental, em atmosfera inerte, N₂.

É possível observar um comportamento semelhante na decomposição dos constituintes da biomassa lignocelulósica, nomeadamente para as cascas de frutos secos (amêndoa, noz e avelã), que são principalmente constituídas por celulose, hemicelulose e lenhina. Verifica-se uma

zona de decomposição até 200 °C, que indica a libertação de água e alguns extractivos de alta volatilidade. Uma segunda zona de decomposição ocorre até temperaturas superiores a 900°C, e corresponde à decomposição de hemicelulose, celulose e lenhina. Esta zona pode ser dividida em duas zonas: entre os 200-300 °C ocorre a decomposição da hemicelulose, e logo a seguir, entre os 300-400 °C ocorre a decomposição da celulose, com um pico muito mais acentuado, indicando que é nessa zona que ocorre a maior perda de massa. A lenhina tem contribuição para as duas regiões, sendo decomposta em toda a faixa de temperatura entre 200-600 °C. Este comportamento observado para as cascas de frutos secos também se pode observar para a mistura de biomassa (constituída pelas várias biomassas em estudo).

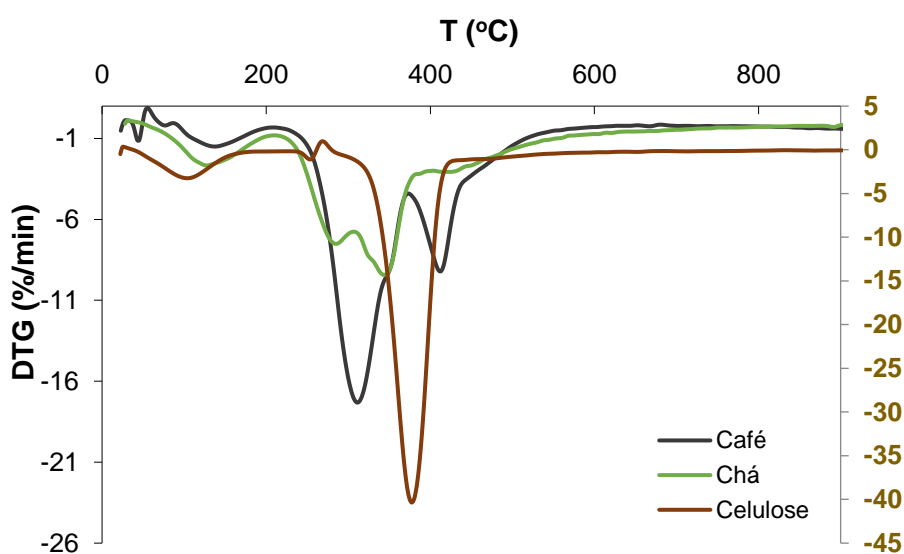


Figura 29 - Curvas DTG da análise termogravimétrica às amostras de biomassa (borras de café e chá, e de celulose, usada como referência), obtidas no trabalho experimental, em atmosfera inerte, N₂.

Analisando a figura 30, pode-se verificar um comportamento diferente para os resíduos de chá e café. Os resíduos de chá são maioritariamente constituídos por celulose, enquanto que as borras de café são essencialmente constituídas por óleos. Pode-se verificar um primeiro processo de decomposição, para ambos os resíduos, que começa a temperaturas inferiores a 200 °C, tal como acontece para as cascas de frutos secos (figura 29), o que pode indicar a ocorrência de libertação de água e alguns extractivos de alta volatilidade. De acordo com a referência, verifica-se que a celulose se degrada a temperaturas superiores a 300 °C. Deste modo, para as borras de café, verifica-se uma perda de peso máxima a uma temperatura de aproximadamente 320 °C, e que representa a degradação da celulose. A aproximadamente 410 °C

verifica-se um terceiro processo de degradação, que se pode dever ao início de degradação da lenhina, e que se pode prolongar a temperaturas superiores. Para os resíduos de chá, verifica-se a degradação da hemicelulose a temperaturas inferiores a 300 °C, enquanto que a aproximadamente 350 °C ocorre a degradação da celulose.

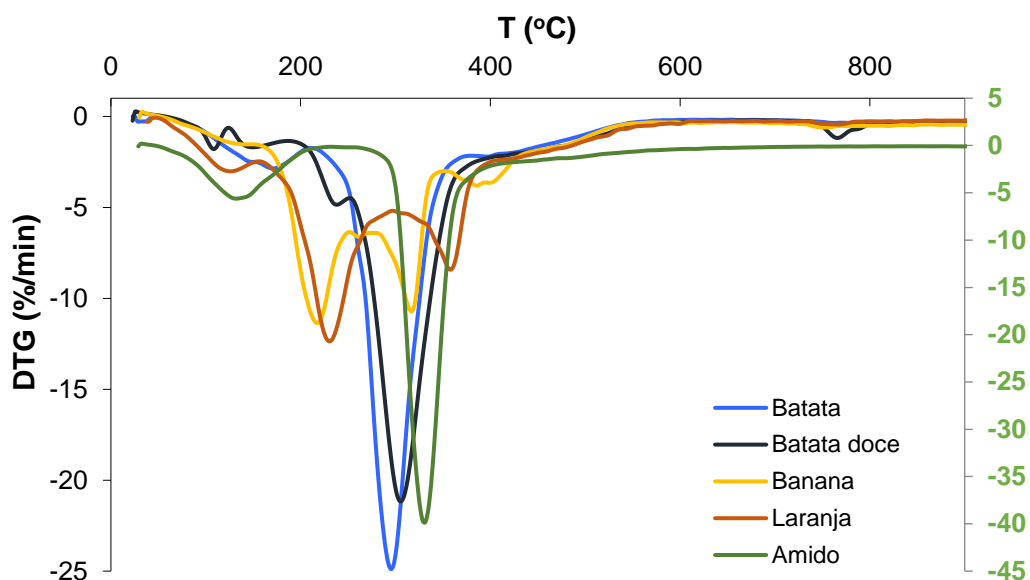


Figura 30 - Curvas DTG da análise termogravimétrica das cascas de frutas (banana, laranja), casca de batata branca e batata doce, e de amido (usado como referência), em atmosfera inerte, N₂.

As cascas de fruta, como a laranja e banana, e as cascas de batata contêm uma composição diferente das cascas de frutos secos. Da literatura sabe-se que a composição química específica deste tipo de cascas desvia-se um pouco da composição da biomassa lignocelulósica. As cascas de banana e laranja são constituídas por pectinas, amido, açúcares e proteínas, embora também contenham celulose, hemicelulose e lenhina na sua composição. Normalmente, contêm elevados teores de açúcar (~30%) e baixos teores de celulose, hemicelulose, lenhina e pectinas (~10% cada). Sendo este tipo de biomassa principalmente constituída por amido e açúcares, recorreu-se ao amido como referência, para a análise termogravimétrica. Pode-se verificar que o amido se decompõe a temperaturas entre os 300 - 400 °C. Para as cascas de batata verifica-se praticamente apenas um processo de decomposição, referente à degradação do amido (a ~320 °C), uma vez que as cascas de batata são constituídas maioritariamente por amido. Desta forma, os desvios observados nas curvas DTG para as cascas de batata em comparação com a curva de referência do amido, devem-se

apenas aos diferentes graus de polimerização dos açúcares presente na sua composição. Para as cascas de banana e laranja existem dois processos de degradação diferentes. Verifica-se que um primeiro processo de degradação ocorre a temperaturas baixas, a aproximadamente 200 °C, (entre 230 -250 °C), e que se pode dever à desvolatilização das pectinas. Um segundo processo de decomposição ocorre a temperaturas superiores a 300 °C, podendo-se dever à degradação do amido. O comportamento de degradação de celulose, hemicelulose e lenhina neste tipo de biomassa é semelhante às cascas de frutos secos.

4.2. Pirólise

Com a pirólise em escala laboratorial foi possível obter os rendimentos dos produtos resultantes do processo de pirólise das amostras de biomassa, nomeadamente o *bio-char*, bio-óleo e gases. Foram realizados ensaios de pirólise catalítica e não catalítica, às amostras de biomassa, a 400 °C, para posterior comparação da caracterização dos produtos obtidos nos diferentes ensaios. A quantidade do produto líquido (bio-óleo) foi determinada por pesagem da massa restante após evaporação em rota-vapor dos solventes usados para extrair o bio-óleo do reactor. O *bio-char* foi pesado após cada ensaio e a quantidade de gases foi determinada por diferença para o total.

4.2.1. Rendimento em produtos de pirólise

Os ensaios de pirólise não catalisada foram realizados para as diferentes amostras de biomassa, nomeadamente borras de café e de chá, casca de banana, de batata branca e de batata doce, e as cascas de noz, amêndoa e avelã. Para a realização dos ensaios de pirólise catalítica, além de serem utilizadas as amostras de biomassa individual, também se utilizou uma mistura das várias biomassas em estudo, nomeadamente a casca de laranja, banana, batata branca e batata doce, casca de noz, avelã e as borras de café e chá (mistura de biomassa). Para além desta, também se fez uma mistura apenas com as borras de café e chá.

Para os ensaios de pirólise catalítica foram utilizados os seguintes catalisadores: carbonatos alcalinos, nomeadamente CaCO_3 , Na_2CO_3 e Li_2CO_3 , como também materiais residuais da indústria de pedras ornamentais, como pó de mármore e calcário, e da indústria de

extracção de bauxite, como também catalisadores de FCC (desactivado). Os catalisadores são aplicados na pirólise para melhoria das qualidades do bio-óleo (*upgrading*), através do favorecimento de reacções de fragmentação (*cracking*) e de reacções de libertação de oxigénio na forma de, por exemplo, CO₂ e H₂O (Secção 2.4.2. do Cap. 2).

O catalisador e a biomassa foram misturados num almofariz antes de serem introduzidos no reactor de pirólise. Todos os catalisadores foram misturados com a biomassa numa proporção de 20%, uma vez que a massa do catalisador comercial utilizada foi cerca de 2 g para uma massa de biomassa de 10g (os valores das massas de catalisador e biomassa utilizados nos ensaios catalisados estão presentes na tabela 12 do Anexo A). Para a determinação da massa de *bio-char* nos ensaios catalisados foi necessário subtrair a massa utilizada de catalisador, já que esta quantidade não é significativamente diminuída no processo. Os rendimentos dos ensaios de pirólise catalítica e não catalítica, realizados a 400 °C, foram calculados através das massas dos produtos obtidos em cada ensaio (os valores das massas dos produtos e respectivos rendimentos obtidos encontram-se nas tabelas 12,13 e 14 do Anexo A).

Para melhor visualização dos rendimentos obtidos e possível comparação dos resultados foi elaborada uma representação gráfica dos mesmos, presente nas figuras 32, 33 e 34.

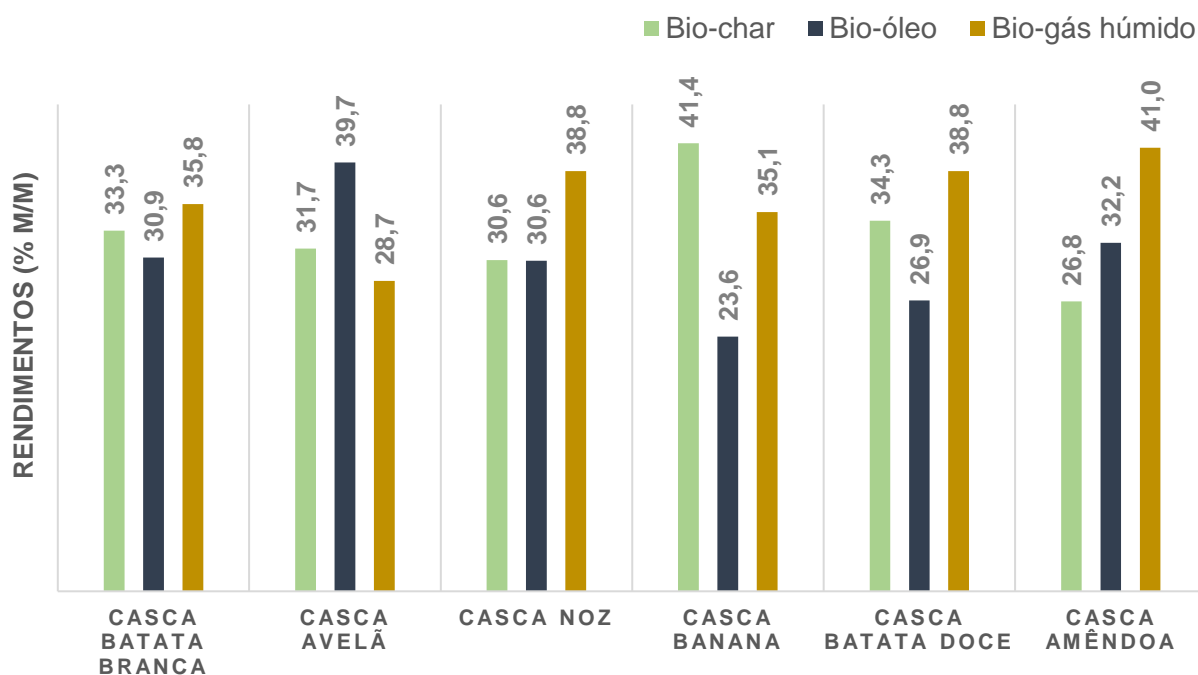


Figura 31 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise não catalisada, a 400 °C, às amostras de biomassa individuais.

Pela análise ao gráfico da figura 32, verifica-se que se obteve menores rendimentos em produtos líquidos, comparando com os produtos gasoso (bio-gás) e sólido (*bio-char*). Tendo em conta o tipo de pirólise usada nos ensaios, nomeadamente pirólise intermédia, realizada a temperaturas baixas, seria de esperar estes resultados. Os ensaios de pirólise não catalítica em reactor de leito fixo mostra produções de líquido bio-óleo com rendimentos abaixo dos 40% (massa), obtendo-se rendimentos superiores com as cascas de frutos secos (avelã e amêndoa) e para a casca de batata, que contém muitos açúcares. De notar que o produto gasoso (bio-gás) é o que se obtém em maior quantidade em todos os ensaios, excepto para o ensaio com a casca de banana, onde se obtém elevado rendimento em produtos sólidos (41 %), concluindo que este resíduo, rico em amido, é bom para a produção de *bio-char*.

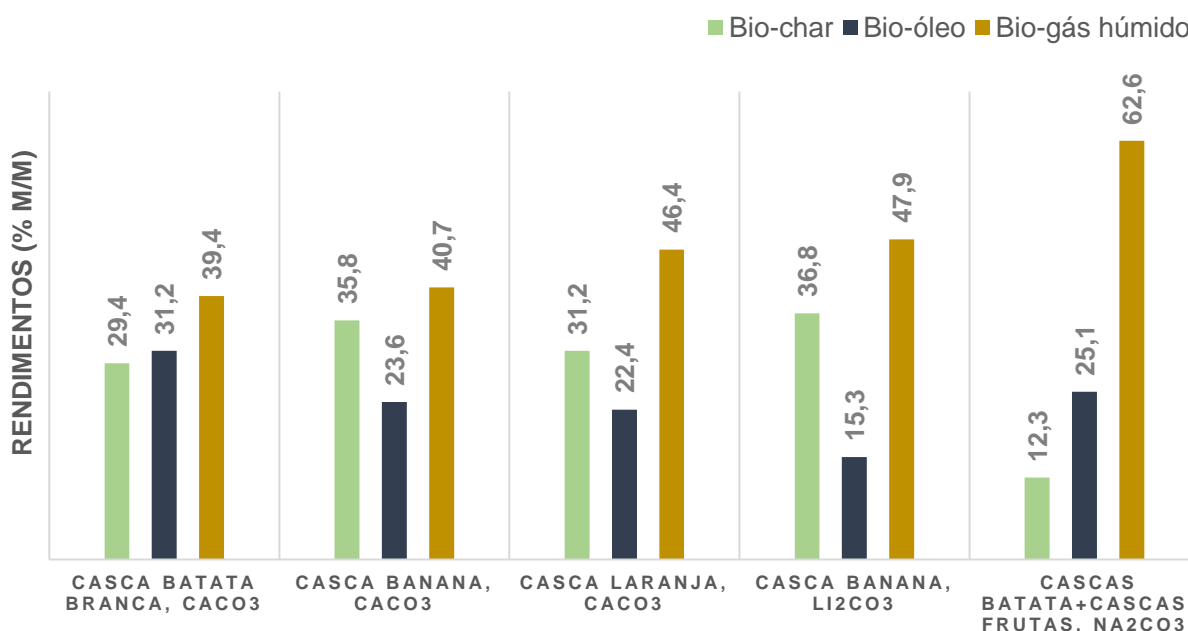


Figura 32 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada, a 400 °C, realizadas com carbonatos alcalinos.

Observando o gráfico da figura 33 e comparando com os ensaios de pirólise não catalisada (figura 32) verifica-se um aumento na produção de produtos gasosos (bio-gás), e diminuição em produtos sólido (*bio-char*) e líquido (bio-óleo). Com os rendimentos obtidos na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos, pode-se concluir que esses catalisadores se comportam como promotores de processos de gaseificação, uma vez que permitem a produção de elevada quantidade de produtos gasosos (bio-gás). Verifica-se que o catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) promove uma maior produção de bio-gás (63%), bastante superior aos

ensaios com os outros carbonatos. Estes resultados seriam de esperar, uma vez que em consequência das reacções favorecidas pelos catalisadores (já mencionadas anteriormente) a proporção mássica do bio-óleo pode ser diminuída, devido à formação de compostos leves que contribuem para o produto gasoso. Deste modo os rendimentos obtidos podem ser inferiores comparativamente aos obtidos na pirólise não catalítica, no entanto, como as reacções referidas são favorecidas, a qualidade do bio-óleo é melhorada. Pode-se verificar também que o produto desejado (bio-óleo) foi produzido em maior quantidade com a casca de batata, rica em amido, usando CaCO_3 como catalisador. A casca de banana, também rica em amido, mais uma vez mostrou elevada produção em *bio-char*, tendo obtido um rendimento em produto sólido máximo de 36% com esta biomassa.

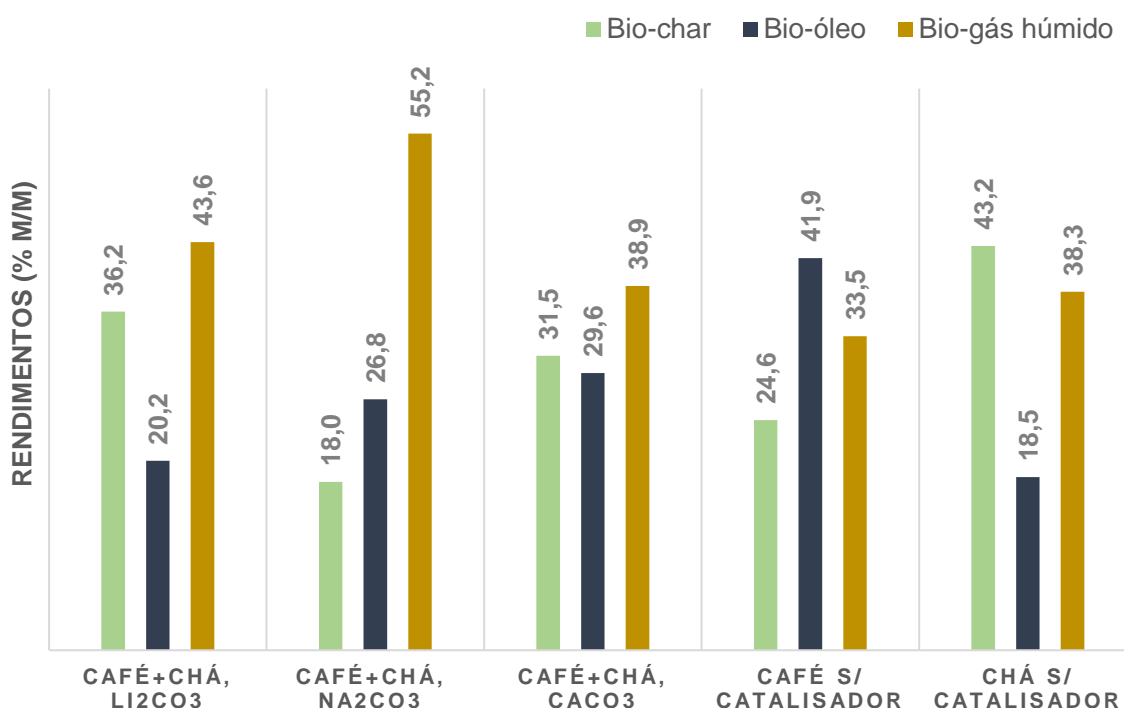


Figura 33 - Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada, a 400 °C, realizados à mistura chá+café e às amostras individuais de café e de chá.

Na pirólise não catalisada das borras de café e de chá verifica-se que houve uma diminuição na produção de bio-gás, quando comparada com os ensaios catalisados, tal como acontece para os outros resíduos de biomassa. Nos ensaios não catalisados, verificou-se uma elevada produção de *bio-char* usando como biomassa as borras de chá (43%), tal como aconteceu com a casca de banana, onde se obteve 41% em *bio-char*. Com as borras de café obteve-se um elevado rendimento no produto desejado (bio-óleo), nomeadamente de 42%. Isto

pode-se dever à diferente composição das borras de café e de chá: as borras de café são constituídas por um elevado teor de óleos, o que favorece a sua conversão em bio-óleo, enquanto que os resíduos de chá são constituídos maioritariamente por celulose, favorecendo a formação de *bio-char*. Assim, pode-se concluir que as borras de café são uma boa fonte de biomassa para produzir bio-óleo, no entanto, a sua qualidade por ser melhorada com o uso dos catalisadores. Com o uso de catalisadores já se verifica uma diminuição nos rendimentos em bio-óleo, mas, no entanto, apresenta uma elevada produção de produtos gasosos (bio-gás), tal como acontece com os outros resíduos de biomassa. Pode-se verificar uma maior produção de bio-gás (55%) com o catalisador Na_2CO_3 , concluindo que este catalisador promove os processos de gaseificação da biomassa. Com este catalisador também se obteve um menor rendimento mássico em *bio-char*, o que pode indicar que as reacções secundárias que contribuem para o produto sólido foram minimizadas, através da remoção dos gases no reactor.

Os rendimentos dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica com os outros tipos de catalisadores (resíduos industriais), realizados a 400 °C, às misturas de biomassa, encontram-se na tabela 15 do Anexo A. Para uma melhor visualização dos rendimentos obtidos foi elaborada uma representação gráfica dos mesmos, presente na figura 35.

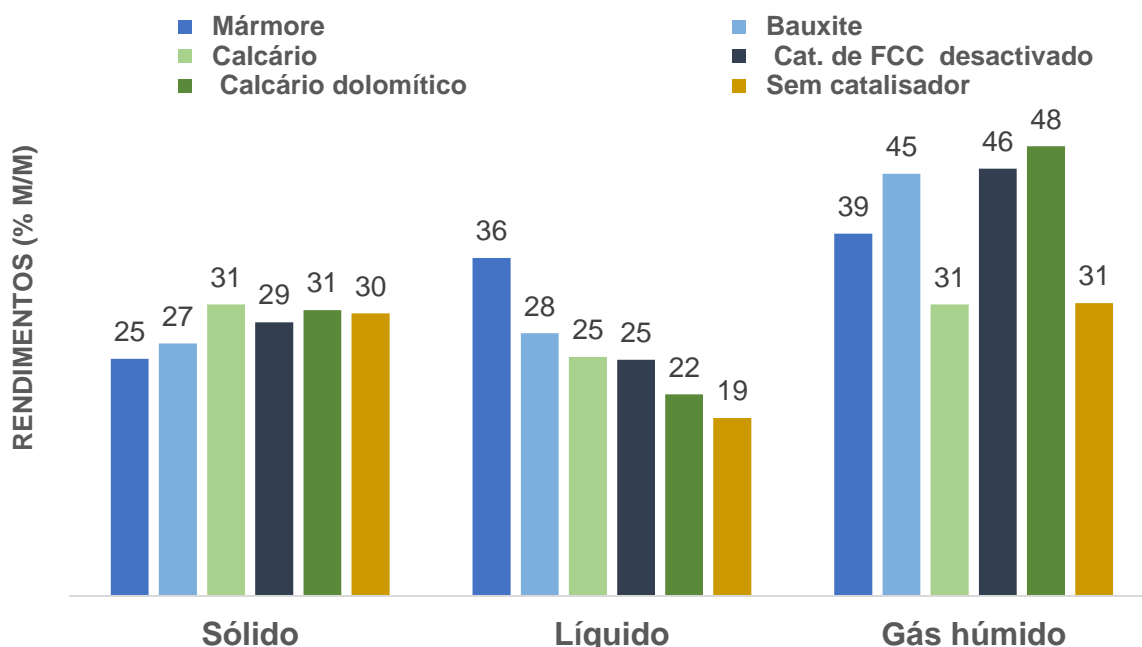


Figura 34 – Representação gráfica dos rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalisada com resíduos industriais e pirólise não catalisada, a 400 °C.

Pela análise do gráfico é possível verificar que o gás húmido (bio-gás) é o produto pirolítico produzido em maior quantidade, tanto para a pirólise catalítica como para a não catalítica, tendo-se obtido rendimentos elevados deste produto (até 48%). Deste modo, pode-se concluir que os resíduos industriais são também catalisadores bastante eficientes na promoção de gaseificação da biomassa. Com a aplicação destes catalisadores geram-se maiores rendimentos em produto líquido (bio-óleo), não existindo grandes diferenças para produção do produto sólido (*bio-char*). No entanto, praticamente em todos os ensaios, os rendimentos em *bio-char* foram mais elevados que os rendimentos em bio-óleo, excepto para os ensaios que utilizam bauxite e mármore como catalisadores. De notar que, durante os ensaios pirolíticos com os catalisadores de bauxite e mármore, observou-se uma elevada condensação, tendo-se produzido grande quantidade de água. Isto significa que ocorreu desoxigenação, ou seja, o bio-óleo produzido com este tipo de catalisadores possui menor quantidade de oxigénio, o que permite a redução da sua acidez e consequentemente melhora a sua estabilidade e qualidade. Assim, a bauxite e o pó de mármore são catalisadores eficientes na produção de bio-óleo com melhor qualidade. Verifica-se também que com o catalisador de mármore, obteve-se um rendimento em bio-óleo bastante elevado, comparativamente com todos os outros ensaios, tendo-se obtido quase o dobro (36%) de bio-óleo quando comparado com os ensaios não catalíticos (19%), concluindo-se que este tipo de catalisador é favorável à produção do produto desejado (bio-óleo). Assim, comparando com os catalisadores de carbonatos alcalinos com os resíduos industriais, conclui-se que os carbonatos alcalinos se comportam como promotores de processos de gaseificação enquanto os resíduos da extração da bauxite, com carácter ácido, e de mármore promovem a formação de compostos aromáticos (fracção líquida).

4.2.2. Análise ao bio-óleo de pirólise

4.2.2.1. ATR-FTIR

O bio-óleo produzido na pirólise dos resíduos alimentares usados foi analisado com a técnica de FTIR de modo a produzir uma avaliação qualitativa do mesmo. Os espectros de absorvância obtidos da análise FTIR ao bio-óleo encontram-se representados graficamente nas figuras 36 a 41 seguintes. Através da análise das figuras referidas, e com base nos dados da

tabela 11, presente no cap. 3.4.1., foi então possível identificar cada uma das bandas (correspondentes aos grupos funcionais presentes no bio-óleo) existentes nos espectros.

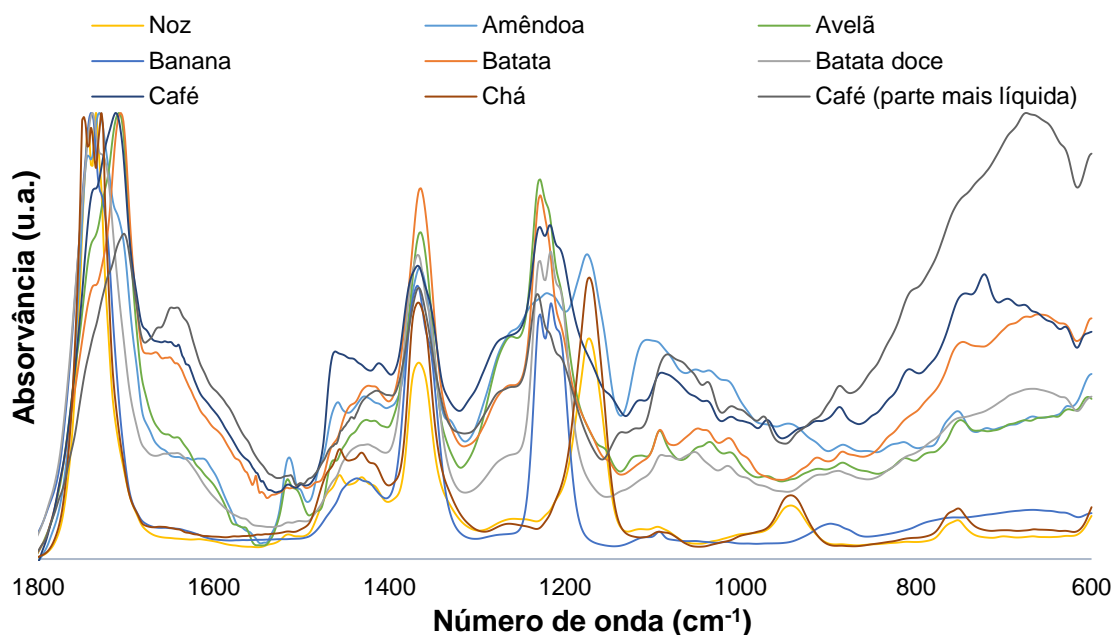


Figura 35 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada, a 400°C, das amostras individuais de biomassa.

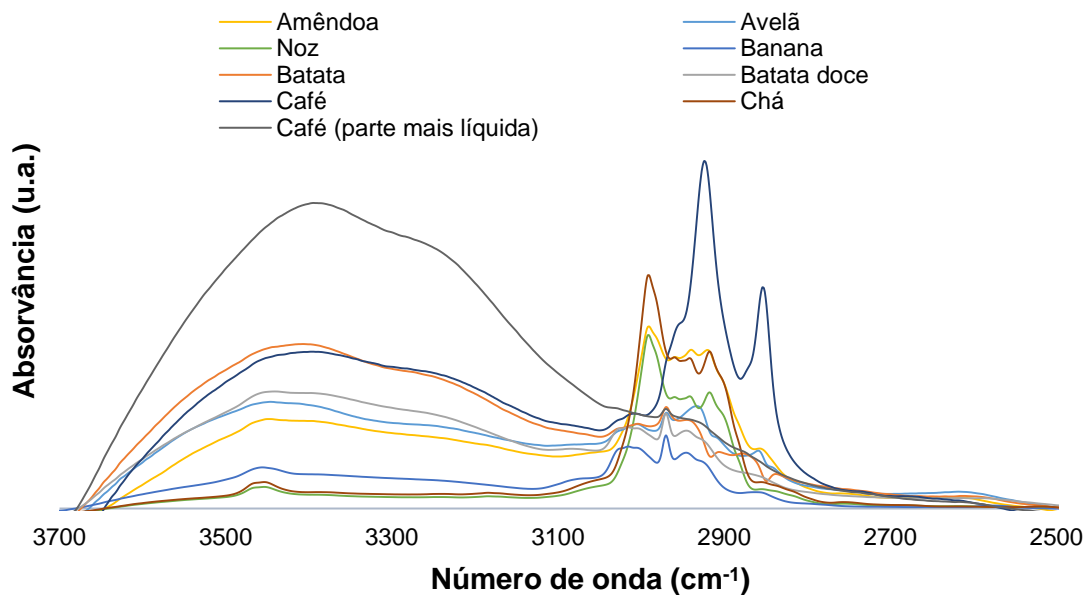


Figura 36 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada, a 400°C, das amostras individuais de biomassa.

Pela análise ao espectro de FTIR (figura 36) verifica-se uma banda de baixa intensidade na gama 675-800 cm^{-1} , que corresponde às vibrações dos grupos O-H, e que indicam a presença de compostos aromáticos. Pode-se verificar que as bandas com maior intensidade encontram-

se na gama $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, correspondentes às vibrações dos grupos C=O (*stretching*), que indicam a presença de compostos oxigenados no bio-óleo produzido, nomeadamente, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Na zona entre $1300\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ existe também elevada intensidade das bandas, que correspondem às vibrações de grupos O=H (*bending*) e C-O (*stretching*), e que indicam a presença de compostos fenólicos, álcoois, ésteres e éteres no bio-óleo. Pode-se verificar que para a casca de avelã e casca de batata, a intensidade da banda é maior, comparando com as outras biomassas usadas. Verifica-se também a existência de bandas, ainda que de menor intensidade, para as cascas de avelã e amêndoa, na zona $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, que indicam a presença de alcenos ou anéis aromáticos. Verifica-se ainda a presença de alcanos e compostos alifáticos devido à manifestação de absorvância nas gamas $3050\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (figura 37) e $1475\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (figura 36), correspondentes às vibrações dos grupos C-H. Verifica-se ainda uma maior intensidade desta banda para as borras de café, comparativamente com as outras biomassas.

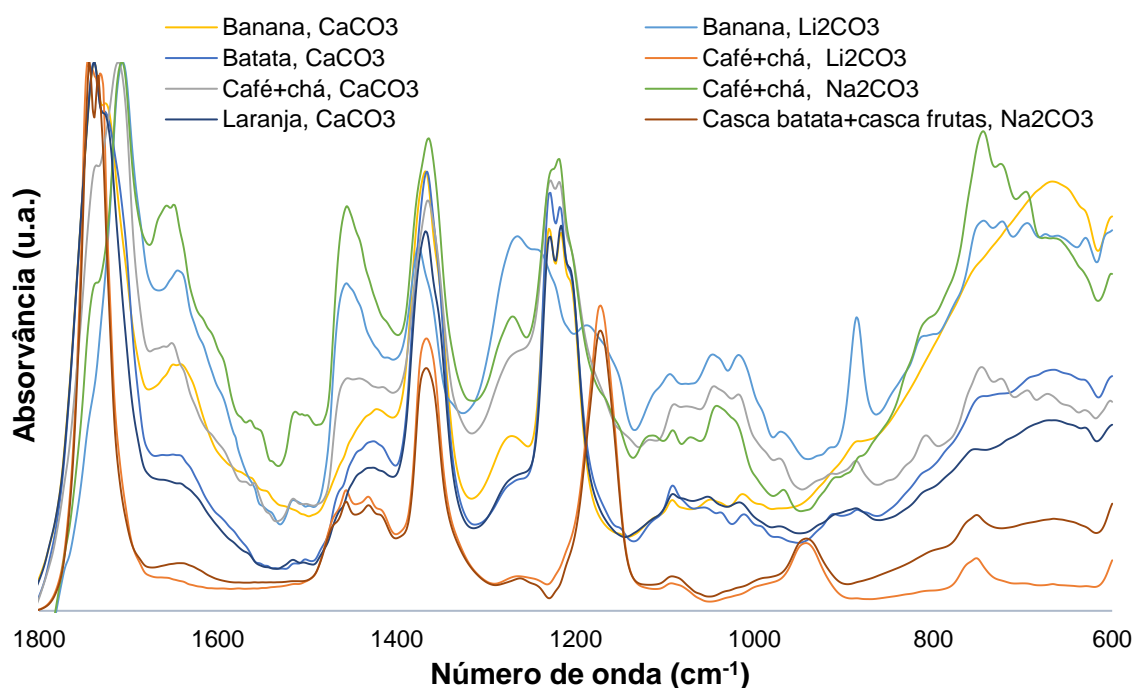


Figura 37 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos, a 400°C , das amostras de biomassa.

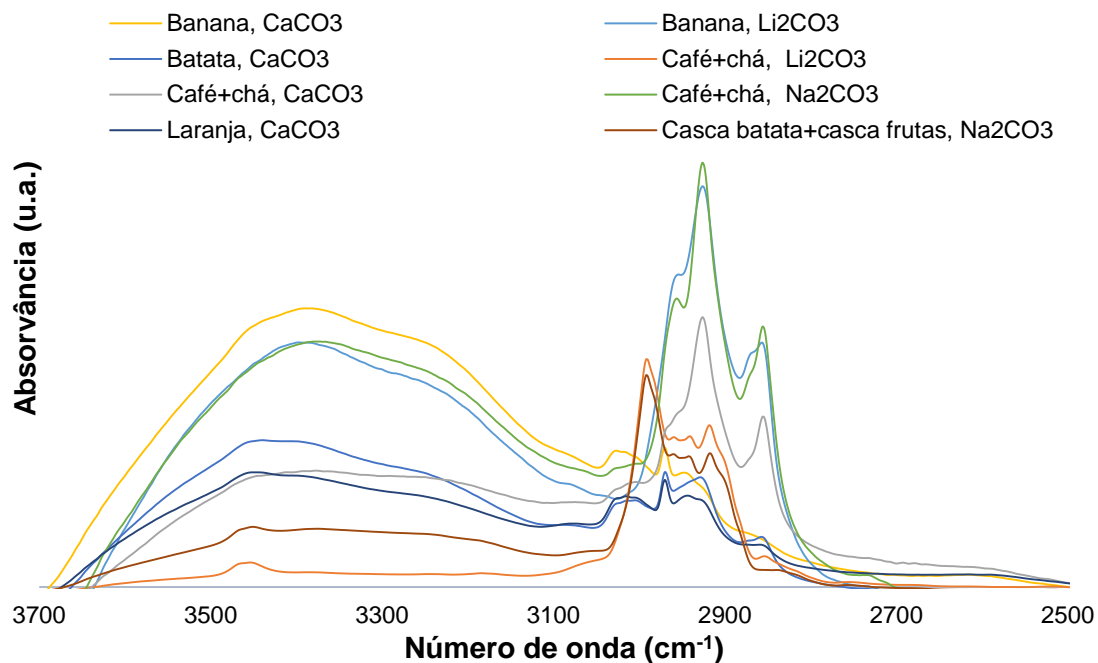


Figura 38 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos, a 400°C, das amostras de biomassa.

Pela análise ao espectro de FTIR (figura 38), as principais diferenças verificadas correspondem a uma menor absorvância gamas 1300-1150 cm^{-1} (corresponde aos grupos O=H e C-O) e 1475-1300 cm^{-1} (relativas aos grupos C-H), para as amostras de mistura café+chá catalisada com Li_2CO_3 e para a mistura cascas batata+cascas frutas, catalisada com Na_2CO_3 . A diminuição da absorvância na gama 1475-1300 cm^{-1} pode indicar que estes catalisadores de sódio e lítio foram responsáveis pelo favorecimento de reacções de *cracking*, formando hidrocarbonetos de menor peso molecular, melhorando assim a qualidade do bio-óleo. A diminuição da absorvância na gama 1300-1150 cm^{-1} pode também indicar uma melhoria na qualidade do bio-óleo, pois indica uma diminuição dos compostos oxigenados no bio-óleo, nomeadamente, compostos fenólicos, álcoois, ésteres e éteres. Deste modo, pode-se concluir que os catalisadores de sódio e lítio têm efeitos positivos no bio-óleo produzido. Verifica-se também, para a casca de banana catalisada com CaCO_3 e Li_2CO_3 , bem como para a mistura de café+chá catalisada com Na_2CO_3 , a presença de compostos aromáticos, devido a uma maior absorvância das bandas presentes na gama 675-800 cm^{-1} , que corresponde às vibrações dos grupos O-H.

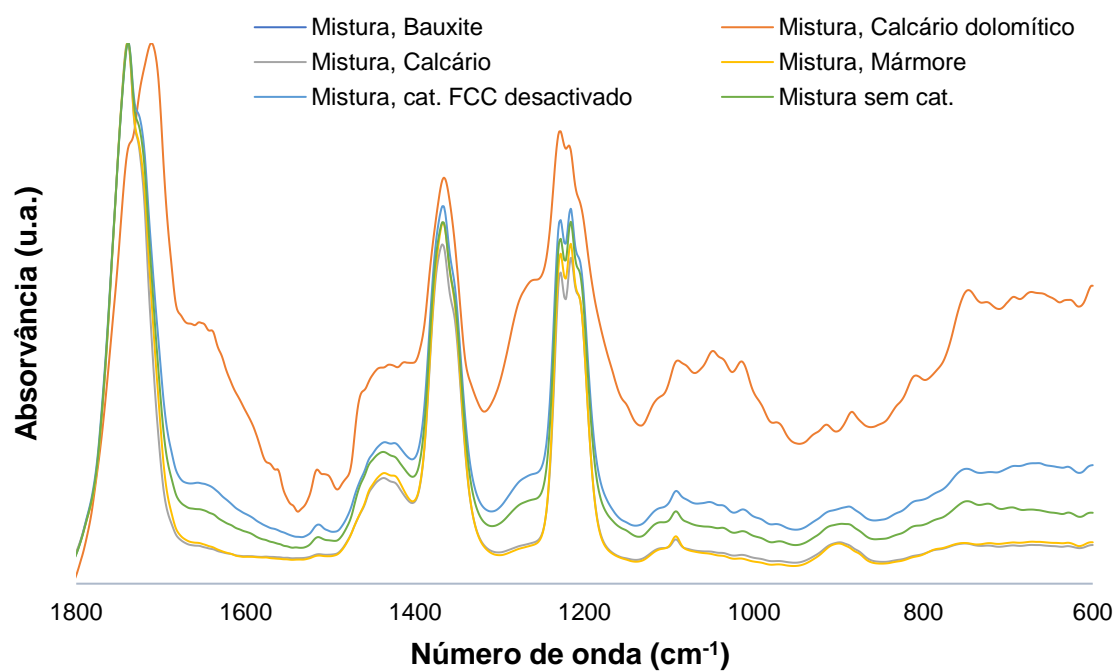


Figura 39 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com resíduos industriais, a 400°C, das amostras da mistura de biomassa.

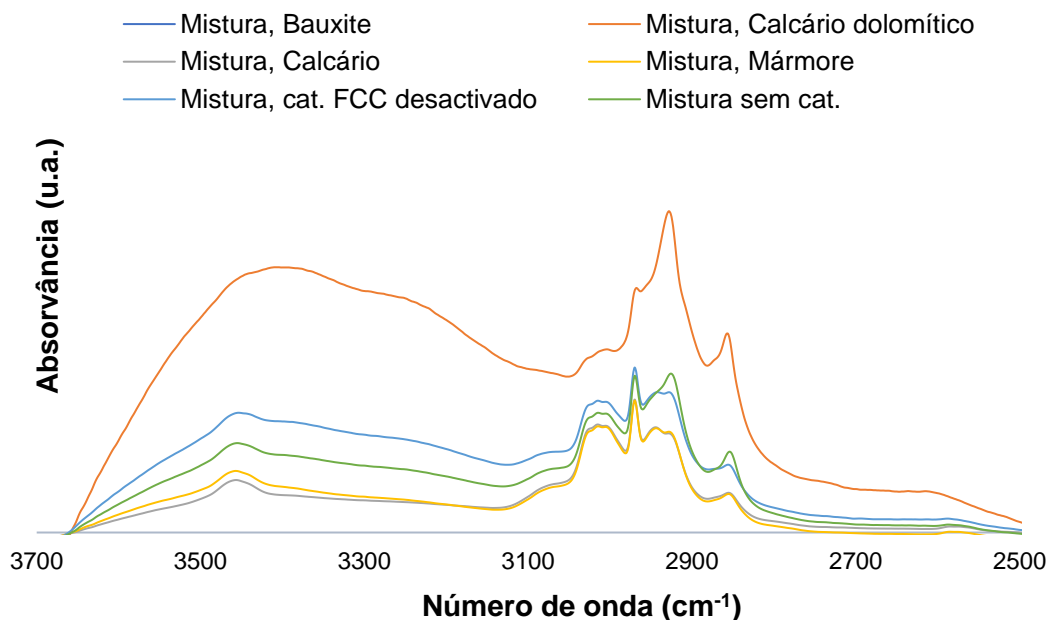


Figura 40 - Espectro de absorvância obtido por FTIR do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com resíduos industriais, a 400 °C, das amostras da mistura de biomassa.

Comparando os espectros obtidos na pirólise catalisada com resíduos industriais (figura 40 e 41) com os espectros obtidos com a pirólise não catalisada, pode-se verificar algumas diferenças, tal como acontece com os catalisadores de carbonatos alcalinos. Para os ensaios de pirólise catalisada com resíduos industriais, verifica-se que na gama $1300-1150\text{ cm}^{-1}$ (corresponde aos grupos O=H e C-O) ocorre uma menor absorvância das bandas, indicando uma diminuição de compostos oxigenados (álcoois, fenóis, éteres e ésteres), o que provoca uma melhoria na qualidade do bio-óleo. Esta diferença ocorre com o uso de todos os resíduos industriais, excepto com o catalisador de calcário dolomítico. Verifica-se também uma menor absorvância nas gamas $1475-1300\text{ cm}^{-1}$ e $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ (relativas aos grupos C-H), que correspondem aos alcanos e compostos alifáticos. Este facto pode indicar que estes catalisadores favorecem as reacções de *cracking*, formando hidrocarbonetos de menor peso molecular, melhorando assim a qualidade do bio-óleo.

4.2.2.2. Termogravimetria

O bio-óleo foi também caracterizado através de análise termogravimétrica, tendo-se avaliado a variação da massa das amostras de bio-óleo em função da temperatura, em atmosfera oxidante (ar), com o objectivo de analisar a degradação dos componentes presentes no bio-óleo. Devido à sua composição química, os bio-óleos mostram uma ampla gama de temperatura de decomposição, sendo que os compostos voláteis normalmente decompõem-se a temperaturas inferiores a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além da água e dos componentes orgânicos voláteis, os óleos de pirólise de biomassa contêm quantidades substanciais de materiais não voláteis, como açúcares e fenólicos oligoméricos, que se podem decompor a diferentes temperaturas.

Nas figuras 42 a 46 são apresentados os termogramas obtidos nesta análise, para os bio-óleos produzidos na pirólise catalítica e não catalítica das diferentes amostras de biomassas.

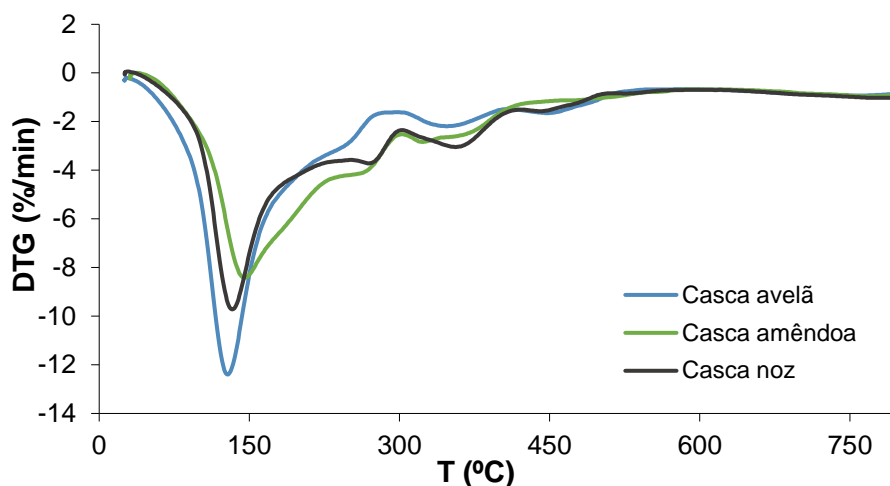


Figura 41 – Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise não catalítica, a 400 °C, das cascas de frutos secos.

Através da análise termogravimétrica ao bio-óleo, é possível verificar uma maior perda de massa, perto dos 150 °C, para qualquer das amostras de biomassa. Para as cascas de frutos secos (figura 42) verifica-se uma maior perda de massa para a avelã, ou seja, o bio-óleo produzido apresenta uma maior quantidade de compostos voláteis do que as cascas de amêndoa e noz.

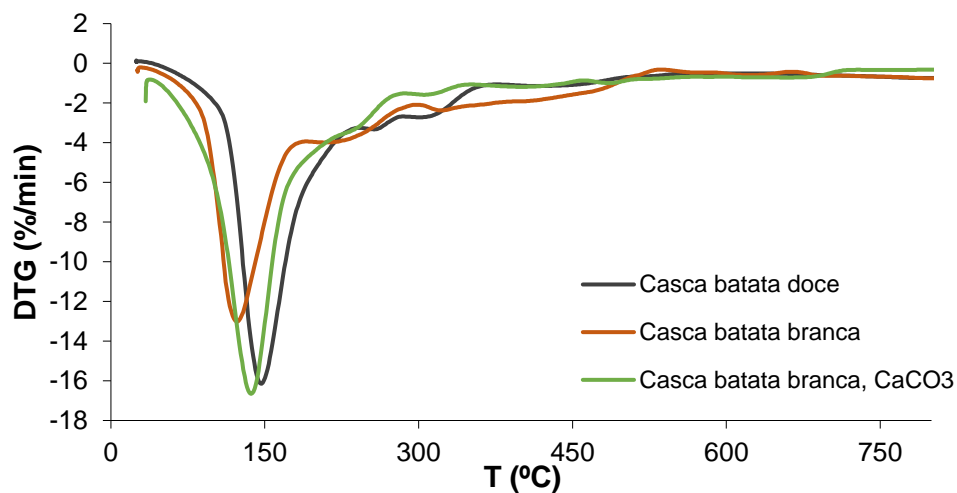


Figura 42 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das cascas de batata branca e batata doce.

Na figura 43 pode-se verificar que as cascas de batata branca, catalisadas com CaCO_3 , o bio-óleo apresenta uma maior quantidade de compostos voláteis quando comparado com o

bio-óleo obtido com a casca de batata branca não catalisada. Isto mostra que, com a adição do catalisador, a qualidade do bio-óleo é melhorada.

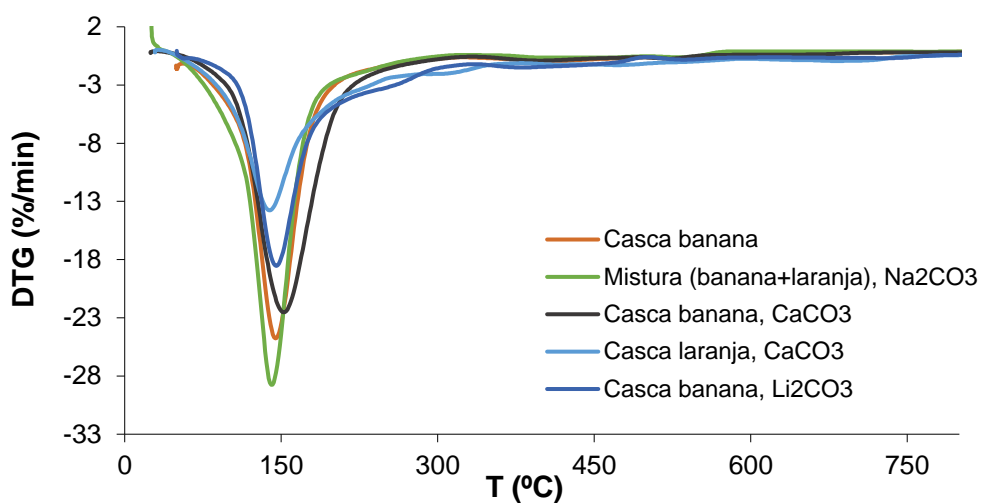


Figura 43 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das cascas de banana e laranja, e mistura.

Na figura 44 é possível verificar que o bio-óleo obtido com a mistura das cascas de banana e laranja, catalisada com Na₂CO₃, apresenta maior quantidade de compostos voláteis. Com os catalisadores Li₂CO₃ e CaCO₃ obtém-se um bio-óleo com menor fracção de voláteis e, portanto, com menor qualidade.

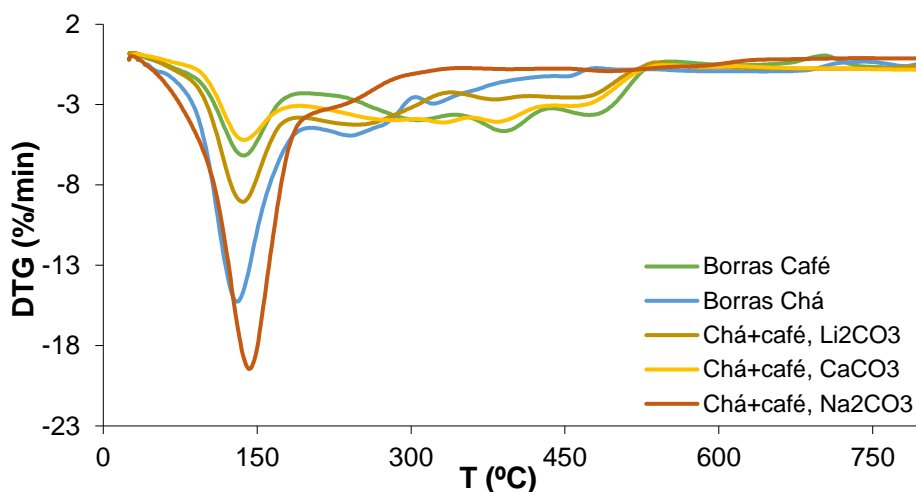


Figura 44 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C, das borras de café e chá, e mistura.

Na figura 45 verifica-se também que o bio-óleo obtido na pirólise catalisada com Na_2CO_3 , apresenta maior quantidade de compostos voláteis, quando comparado com os catalisadores Li_2CO_3 e CaCO_3 , podendo-se concluir que o Na_2CO_3 é um bom catalisador para melhorar a qualidade do bio-óleo. Para o bio-óleo obtido com as borras de café e de chá, sem uso de catalisador, verifica-se uma fracção volátil muito baixa, sendo que se trata de um bio-óleo com muito pouca qualidade.

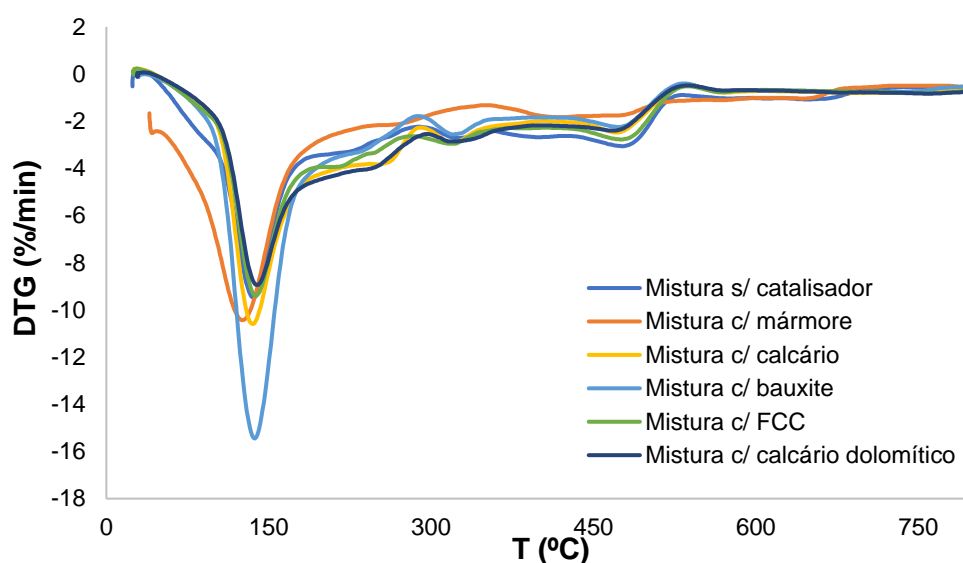


Figura 45 - Curvas DTG para o bio-óleo obtido na pirólise catalítica (com os resíduos industriais) e não catalítica, a 400 °C, das amostras de mistura de biomassa.

Na figura 46 verifica-se que com o catalisador de bauxite obtém-se um bio-óleo com elevada quantidade em compostos voláteis, seguida dos catalisadores mármore e calcário, podendo-se concluir que estes catalisadores permitem a produção de bio-óleo com melhor qualidade. Pode-se verificar que, com o FCC desactivado e com calcário dolomítico, o bio-óleo produzido tem praticamente a mesma quantidade de voláteis que o bio-óleo obtido na pirólise não catalisada.

Na tabela 16 (no Anexo B), encontram-se os dados dos valores de fracção volátil do bio-óleo obtidos através da destilação simulada por termogravimetria. Os respectivos valores estão representados nas figuras abaixo.

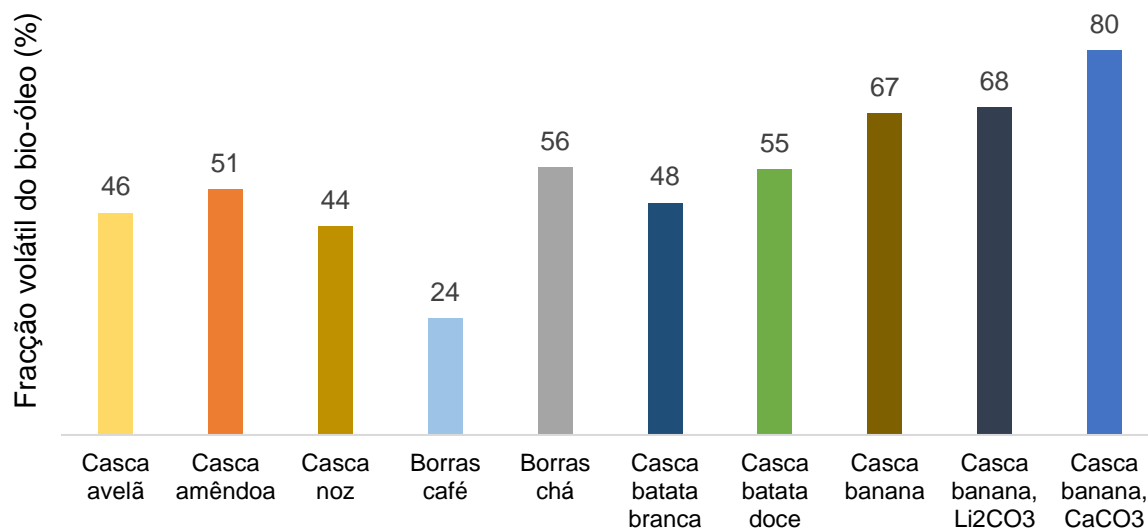


Figura 46 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada e catalisada (com Li₂CO₃ e CaCO₃).

Analisando a figura 47 verifica-se que a fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise não catalisada é relativamente baixa. Por exemplo, com a casca de banana, sem catalisador, consegue-se obter uma fracção de bio-óleo relativamente elevada. Com o recurso aos catalisadores (carbonatos alcalinos) já se observa um aumento da fracção volátil do bio-óleo obtido com a casca de banana, chegando aos 80%, o que significa que o bio-óleo é de boa qualidade.

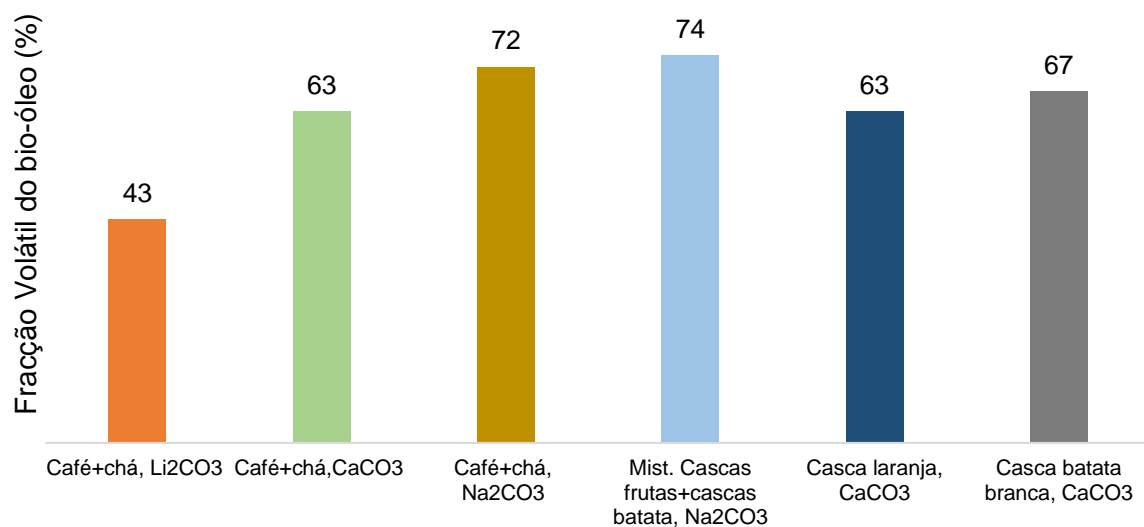


Figura 47 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos.

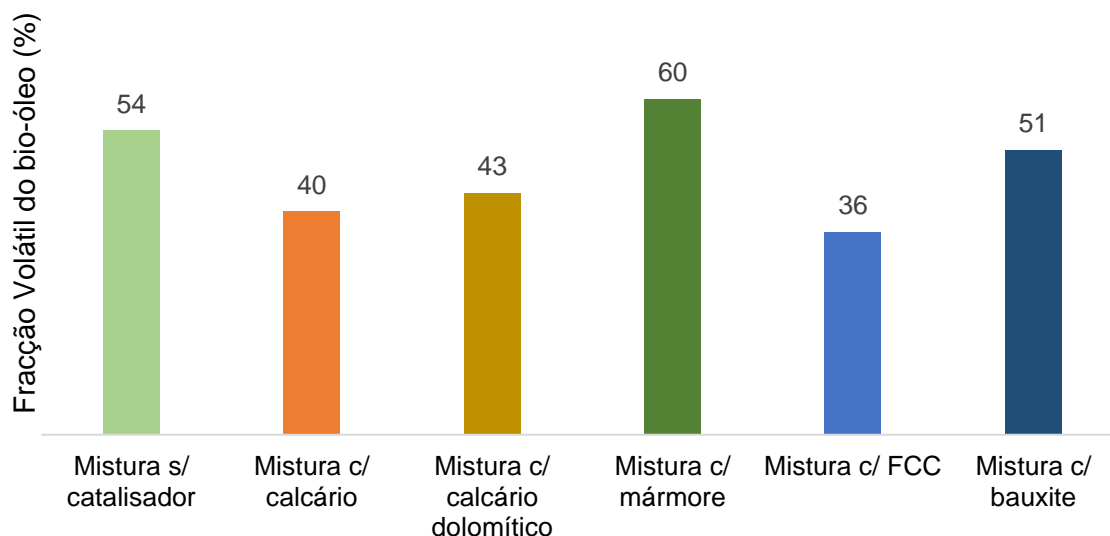


Figura 48 - Fracção volátil do bio-óleo obtido na pirólise catalisada com carbonatos alcalinos.

Analisando os gráficos das figuras 48 e 49 verifica-se que com os carbonatos alcalinos obtém-se uma maior fracção volátil de bio-óleo, em comparação com os resíduos industriais usados como catalisadores. No entanto, usando o mármore, verifica-se uma maior fracção volátil comparando com a pirólise sem recurso a catalisador. Relativamente aos carbonatos alcalinos, verifica-se que com o carbonato de sódio (Na_2CO_3), obtém-se a maior fracção volátil de bio-óleo, tendo esta melhor qualidade. No entanto, com o catalisador CaCO_3 também se consegue obter um bio-óleo de melhor qualidade, uma vez que com este catalisador obtém-se uma fracção volátil relativamente elevada.

4.2.3. Análise ao produto sólido (*bio-char*)

O produto sólido de pirólise (*bio-char*) foi analisado por termogravimetria. A análise do *bio-char* também é importante, pois permite prever as suas principais propriedades e consequentemente as suas potenciais aplicações no solo. O *bio-char* é caracterizado pelo seu elevado teor de carbono, baixo teor de nutrientes, elevada área superficial e elevada capacidade de troca catiónica, características que permitem melhorar a produtividade dos solos. Assim, o *bio-char* pode ser usado para remediação dos solos, permitindo manter ou melhorar a fertilidade do solo e o crescimento das plantas, tendo capacidade para retenção de água e nutrientes do

solo. O *bio-char* tem também grande potencial na filtração e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, ajudando no 'sequestro' de dióxido de carbono, permitindo assim, a diminuição das alterações climáticas globais. Para além disso, também permite reter grandes quantidades de metais pesados que contaminam os solos (tais como cádmio, chumbo e zinco), devido sobretudo à sua elevada área superficial.

4.2.3.1. Termogravimetria

O *bio-char* foi caracterizado através de análise termogravimétrica, conduzida em atmosfera oxidante (ar), com o objectivo de analisar a degradação dos componentes presentes no *bio-char* produzido na pirólise. Nas figuras 50 a 54 são apresentados os termogramas obtidos nesta análise, para os *bio-char* produzidos na pirólise catalítica e não catalítica das diferentes amostras de biomassas. Pela análise das figuras pode-se verificar, para qualquer das amostras de biomassa, uma perda de massa entre 50-200 °C devido à libertação de água. Também se verifica, para todas as amostras, uma ligeira perda de massa a temperaturas perto dos 500 °C (entre 350-600 °C), que se pode dever sobretudo à decomposição dos principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina). No entanto, a maior perda de massa das amostras de *bio-char* ocorre a temperaturas entre os 800-950 °C, sendo esta devida à decomposição do catalisador usado na pirólise e que permanece no *bio-char*.

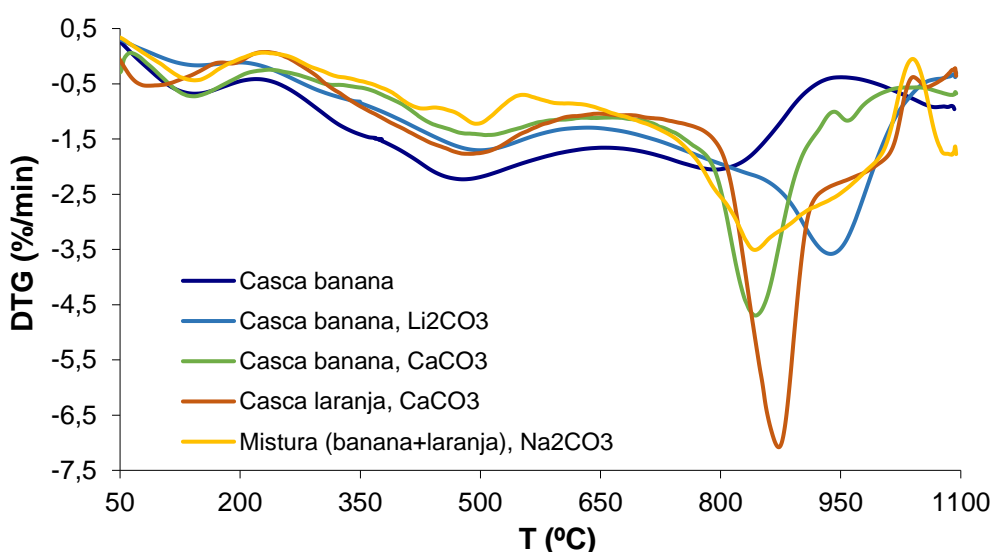


Figura 49 - Curvas DTG para o *bio-char* produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400 °C das cascas de banana e laranja, e mistura.

Analisando a figura 50, verifica-se que a maior perda de massa ocorre para o *bio-char* produzido pela pirólise da casca de laranja, catalisada com CaCO_3 ($\approx 850^\circ\text{C}$), comparando com os *bio-char* produzidos na pirólise das cascas de banana, catalisada com CaCO_3 e Li_2CO_3 , e da mistura catalisada com Na_2CO_3 . Isto pode-se dever ao facto de as biomassas em estudo terem composições muito distintas. Com esta análise pode-se também concluir que o catalisador Li_2CO_3 decompõe-se a temperaturas superiores ($\approx 950^\circ\text{C}$) comparado com os catalisadores CaCO_3 e Na_2CO_3 ($\approx 850-900^\circ\text{C}$).

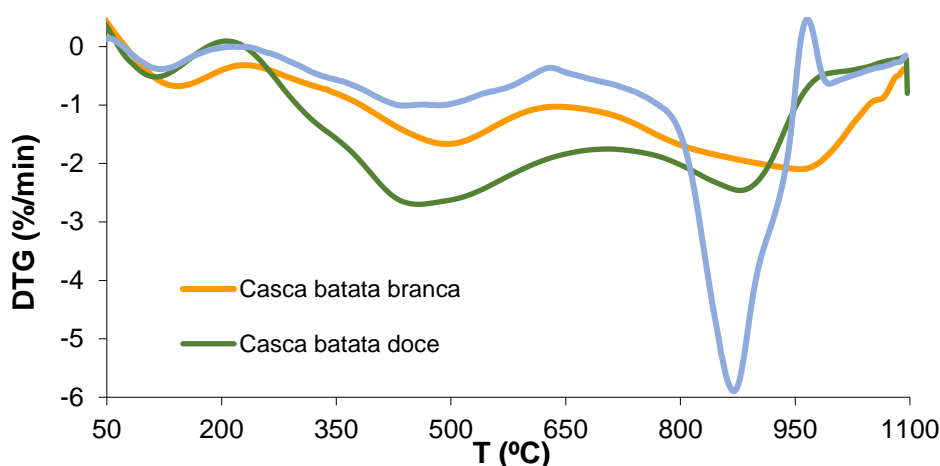


Figura 50 - Curvas DTG para o *bio-char* produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos) e não catalítica, a 400°C das amostras cascas de batata branca e batata doce.

Na figura 51, verifica-se que a maior perda de massa ocorre para o *bio-char* produzido com a casca de batata branca, catalisada com CaCO_3 ($\approx 850^\circ\text{C}$).

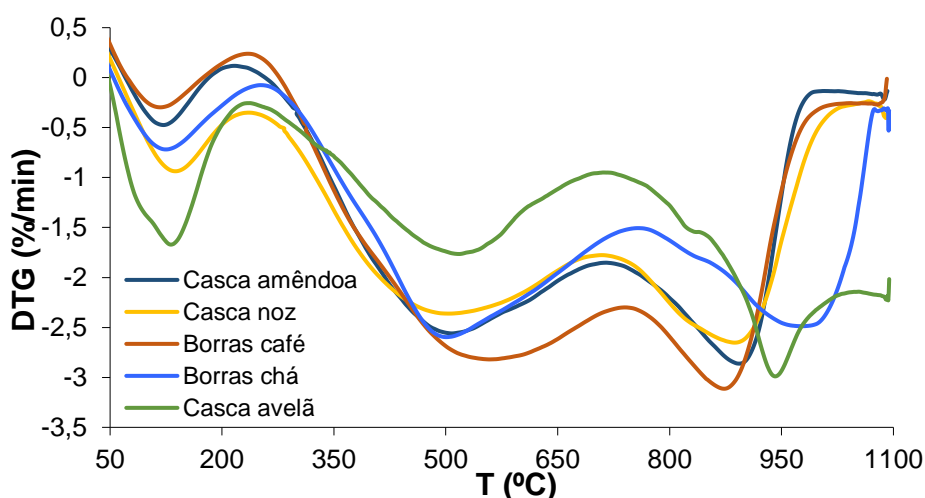


Figura 51 - Curvas DTG para o *bio-char* produzido na pirólise não catalítica, a 400°C , das cascas de amêndoa, noz, avelã, e borras de café e de chá.

Na figura 52, verifica-se que os *bio-char* produzidos na pirólise não catalítica apresentam menor perda de massa quando comparados com os obtidos na pirólise catalítica. Pode-se observar que para a casca de avelã e para as borras de chá a decomposição do *bio-char* ocorre a temperaturas superiores ($\approx 950\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto que para as restantes ocorre a $\approx 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que leva a suspeitar de maior grafitação.

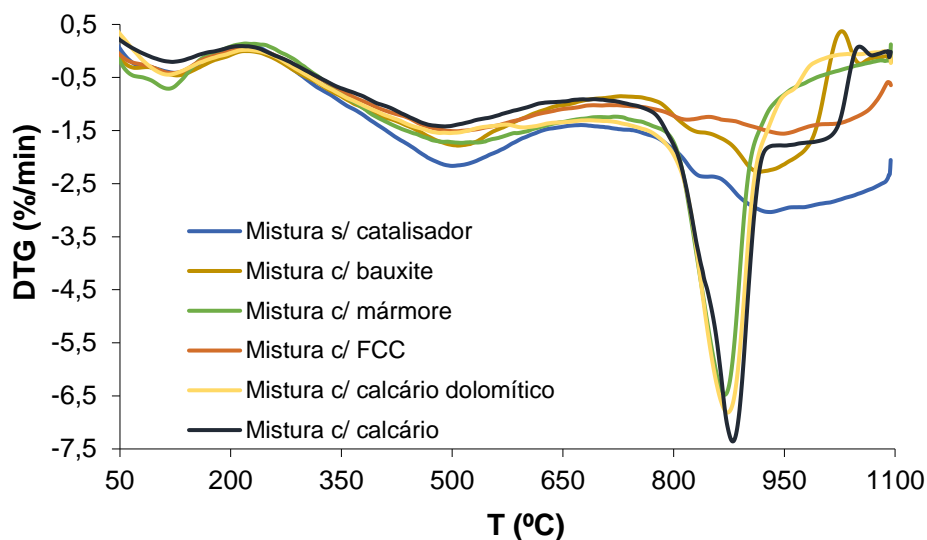


Figura 52 - Curvas DTG para o *bio-char* produzido na pirólise catalítica (com resíduos industriais) e não catalítica, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, da amostra de mistura de biomassa.

Na figura 53 verifica-se também uma elevada perda de massa a temperaturas perto dos $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se devem à decomposição dos catalisadores calcário, calcário dolomítico e mármore. Essa perda de massa pode estar relacionada com a formação de óxido de cálcio (CaO) devido à decomposição do calcário (CaCO_3). Relativamente aos catalisadores de bauxite e o FCC desactivado, estes decompõem-se a temperaturas mais elevadas, superiores $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

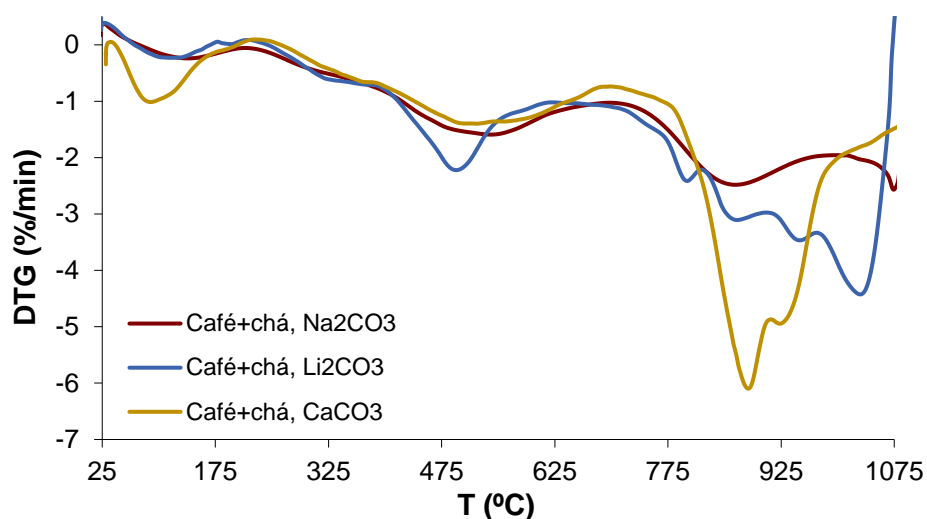


Figura 53 - Curvas DTG para o bio-char produzido na pirólise catalítica (com carbonatos alcalinos), a 400 $^\circ\text{C}$, da mistura de chá+café.

Na figura 54 verifica-se um comportamento diferente para os *bio-char* produzidos na pirólise da mistura de café+chá, o que se pode dever ao facto das borras de café e de chá terem composições muito distintas das restantes biomassas. Pode-se observar que o catalisador CaCO_3 decompõe-se a uma temperatura perto dos 900 $^\circ\text{C}$, enquanto que o catalisador Li_2CO_3 decompõe-se a uma temperatura muito superior, acima dos 1000 $^\circ\text{C}$.

5. Conclusões e perspectivas futuras

Os resíduos alimentares, como cascas de frutas, batata e frutos secos, constituem uma fonte de energia inexplorada, que normalmente acabam por se decompor em aterros ou são queimados, provocando graves problemas ambientais, como a libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera. No entanto, este tipo de biomassa constitui uma fonte de energia renovável e sustentável, que pode ser convertida em combustíveis e produtos químicos valiosos, através de processos termoquímicos, como a pirólise. Este processo permite a produção de um produto líquido, o bio-óleo, que tem elevado interesse comercial, podendo ser aplicado directamente como um combustível renovável, substituindo os combustíveis derivados de fontes não renováveis, ou como matéria-prima nas refinarias. Também são produzidos dois produtos secundários no processo de pirólise, um sólido (*bio-char*) e gás (bio-gás), que podem ter elevado valor em aplicações comerciais. Neste sentido, torna-se importante o conhecimento da composição e comportamento térmico da biomassa, nomeadamente os resíduos alimentares, para o desenvolvimento das operações de obtenção de energia, como o caso da pirólise. Para tal, recorreu-se à análise termogravimétrica da biomassa em estudo, de modo a prever o comportamento e distribuição dos constituintes dessa biomassa durante a pirólise, permitindo uma avaliação das melhores condições para a realização do processo de pirólise, como, por exemplo, a temperatura, bem como a distribuição dos produtos obtidos no processo (sólido, líquido e gás).

Normalmente, o bio-óleo obtido por pirólise apresenta elevada acidez, elevado teor de oxigénio e alta viscosidade. Tais características negativas do bio-óleo podem ser melhoradas usando pirólise catalisada. Deve-se ter em conta que os catalisadores utilizados, para além de favorecerem a produção de um bio-óleo com melhor qualidade, não devem contaminar o *bio-char* produzido, pois este sub-produto tem também grande valor comercial e pode ser aproveitado para determinadas aplicações comerciais como, por exemplo, na remediação dos solos. Assim, optou-se por carbonatos alcalinos (CaCO_3 , Na_2CO_3 e Li_2CO_3) e resíduos industriais, como calcário, mármore, bauxite, bem como um catalisador de FCC desactivado. Pode-se concluir que os carbonatos alcalinos são catalisadores que promovem gaseificação da biomassa e permitem a redução do teor em oxigénio do bio-óleo, reduzindo assim a sua acidez.

Os outros tipos de catalisadores, como os resíduos da extração da bauxite, com carácter ácido, e de mármore promoveram a formação de compostos aromáticos (fracção líquida). A melhoria da qualidade do bio-óleo foi confirmada com espectroscopia FTIR ao bio-óleo, que indicou que compostos pesados foram transformados em compostos de menor peso molecular e que o conteúdo em oxigénio foi diminuído, aumentando o valor energético do bio-óleo. A qualidade do bio-óleo produzido também foi analisada através de destilação simulada por termogravimetria, tendo-se obtido os valores de fracção volátil do bio-óleo, propriedade muito importante que influencia a sua aplicação como matéria-prima em biorefinarias. Concluiu-se que os carbonatos alcalinos permitem obter uma maior fracção volátil de bio-óleo, em comparação com os resíduos industriais, principalmente com Na_2CO_3 . Com o catalisador mármore também se consegue obter uma maior fracção de bio-óleo e, portanto, um bio-óleo com melhor qualidade.

Relativamente à biomassa estudada, conclui-se que as borras de café, constituídas principalmente por óleos, favorecem a produção de bio-óleo. Também as cascas de banana e batata, constituídas principalmente por amido e por elevados teores de açúcares, promovem a produção de bio-óleo em maior quantidade.

Este trabalho, em conjunto com outros que têm vindo a ser efectuados, contribui para o crescente conhecimento das características de uma biomassa de grande interesse, nomeadamente os resíduos alimentares, que são produzidos diariamente, e podem ser valorizados. Trabalhos futuros devem-se focar em processos emergentes como a pirólise de biomassa, mas explorando, por exemplo, a influência da temperatura e tempos de reacção ou da granulometria da biomassa usada como matéria-prima, bem como a massa de catalisador. Também a determinação do HHV da biomassa de partida e do bio-óleo produzido é um factor importante, tal como a determinação da acidez do bio-óleo por titulação. Outros processos como a liquefação e a gaseificação também devem ser investigados, bem como o *upgrading* dos produtos obtidos dos processos de conversão termoquímicos, incluindo a pirólise, de modo a ser possível a obtenção de variados produtos a partir da mesma biomassa. A exploração desta possibilidade contribui para o desenvolvimento de biorefinarias, e consequentemente para a substituição de produtos obtidos a partir de combustíveis fósseis e para a redução do impacto ambiental.

Bibliografia

- [1] Z. Al-Hamamre, M. Saidan, M. Hararah, K. Rawajfeh, H. E. Alkhasawneh, and M. Al-Shannag, "Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 295–314, 2017.
- [2] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, 2010.
- [3] M. Stöcker, "Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 48, pp. 9200–9211, 2008.
- [4] D. L. Klass, "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals," *Entech Int. Inc. Barrington, Illinois, United States*, vol. 1, no. 2, pp. 193–212, 2004.
- [5] L. Zhang, C. (Charles) Xu, and P. Champagne, "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 5, pp. 969–982, 2010.
- [6] S. Nanda, R. Azargohar, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, "An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 925–941, 2015.
- [7] P. Kumar *et al.*, "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)*, vol. 48, no. 8, pp. 3713–3729, 2009.
- [8] "Eurostat, 'Greenhouse gas emissions by industries and households.' [Online]. Disponível: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emissions_by_industries_and_households. Acedido a 3-4-17."
- [9] "Eurostat, 'Greenhouse gas emissions statistics .' [Online]. Disponível: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emission_statistics. Acedido a 3-4-17."
- [10] I. E. Agency, "Key Oil Trends - Excerpt from: Oil information," 2016.
- [11] K. Ullah, V. Kumar Sharma, S. Dhingra, G. Braccio, M. Ahmad, and S. Sofia, "Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 682–698, 2015.
- [12] A. Sanna, "Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe," *Bioenergy Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 36–47, 2014.
- [13] REN 21, *Renewables 2017: global status report*. 2017.
- [14] K. Q. Tran, "Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass – The need to develop a plug-flow reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 213, pp. 327–332, 2016.
- [15] Q. Feng and Y. Lin, "Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, no. May 2016, pp. 1272–1287, 2017.
- [16] H. . Veringa, "Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste," *ECN Publ.*, pp. 1–24, 2004.
- [17] J. Cai *et al.*, "Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 309–322, 2017.
- [18] R. A. Sheldon, "Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass," *J. Mol.*

- Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016.
- [19] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, and N. Murali, “Biorefineries : Current Status , Challenges , and Future Direction,” no. 3, pp. 1727–1737, 2006.
 - [20] P. S. Nigam and A. Singh, “Production of liquid biofuels from renewable resources,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 52–68, 2011.
 - [21] M. F. Demirbas, “Biofuels from algae for sustainable development,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 10, pp. 3473–3480, 2011.
 - [22] M. Fatih Demirbas, “Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review,” *Appl. Energy*, vol. 86, no. SUPPL. 1, pp. S151–S161, 2009.
 - [23] R. E. H. Sims, W. Mabey, J. N. Saddler, and M. Taylor, “An overview of second generation biofuel technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1570–1580, 2010.
 - [24] A. Demirbas, “Biorefineries: Current activities and future developments,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 11, pp. 2782–2801, 2009.
 - [25] S. K. Hoekman, “Biofuels in the U.S. - Challenges and Opportunities,” *Renew. Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 14–22, 2009.
 - [26] A. Demirbas, “Biofuels securing the planet’s future energy needs,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 9, pp. 2239–2249, 2009.
 - [27] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
 - [28] Z. Yang, A. Kumar, and A. Applett, “Integration of biomass catalytic pyrolysis and methane aromatization over Mo/HZSM-5 catalysts,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 484–492, 2016.
 - [29] S. Xiu and A. Shahbazi, “Bio-oil production and upgrading research: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 4406–4414, 2012.
 - [30] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
 - [31] T. M. Alkhamis and M. M. Kablan, “Olive cake as an energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 40, no. 17, pp. 1863–1870, 1999.
 - [32] M. Abu-Qudais and G. Okasha, “Diesel fuel and olive-cake slurry: Atomization and combustion performance,” *Appl. Energy*, vol. 54, no. 4, pp. 315–326, 1996.
 - [33] S. Karaj, T. Rehl, H. Leis, and J. Müller, “Analysis of biomass residues potential for electrical energy generation in Albania,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 493–499, 2010.
 - [34] H. B. Goyal, D. Seal, and R. C. Saxena, “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 504–517, 2008.
 - [35] IRENA, “Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series,” *Biomass Power Gener.*, vol. 1, no. 1/5, p. 60, 2012.
 - [36] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, 2017.
 - [37] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, “A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143–150, 2014.

- [38] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, and N. Ashwath, "Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review," *Energies*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, 2012.
- [39] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, 2006.
- [40] A. Malika, N. Jacques, E. F. Jaafar, B. Fatima, and A. Mohammed, "Pyrolysis investigation of food wastes by TG-MS-DSC technique," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 6, no. 2, pp. 161–172, 2016.
- [41] F. X. Collard and J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014.
- [42] F. Nazarian-Firouzabadi and R. G. F. Visser, "Potato starch synthases: Functions and relationships," *Biochem. Biophys. Reports*, vol. 10, pp. 7–16, 2017.
- [43] "Starch Structure", Chapter 1, 2005.
- [44] P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas, G. A. Tuskan, "Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 4, no. 3, pp. 209–226, 2010.
- [45] Forest Products Laboratory - USDA, "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material," *USDA - Gen. Tech. Rep.*, vol. General Te, p. 508, 2010.
- [46] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, and V. S. Vassilev, "Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview," *Fuel*, vol. 158, pp. 330–350, 2015.
- [47] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 55–63, 2002.
- [48] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 126–1140, 2016.
- [49] C. J. Donahue and E. A. Rais, "Proximate Analysis of Coal," *In the Laboratory*. p. 3, 2009.
- [50] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass," *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, 2012.
- [51] B. . Jenkins, L. . Baxter, T. . Miles, and T. . Miles, "Combustion properties of biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 17–46, 1998.
- [52] G. Kabir and B. H. Hameed, "Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. January, pp. 945–967, 2017.
- [53] S. S. Lam, R. K. Liew, X. Y. Lim, F. N. Ani, and A. Jusoh, "Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 113, pp. 325–333, 2016.
- [54] B. B. Uzun, E. Apaydin-Varol, F. Ates, N. Ozbay, and A. E. Putunn, "Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char," *Fuel*, vol. 89, no. 1, pp. 176–184, 2010.
- [55] H. Aldana, F. J. Lozano, J. Acevedo, and A. Mendoza, "Thermogravimetric characterization and gasification of pecan nut shells," *Bioresour. Technol.*, vol. 198, pp. 634–641, 2015.
- [56] I. Obernberger and G. Thek, "Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour," *Biomass and*

Bioenergy, vol. 27, no. 6, pp. 653–669, 2004.

- [57] D. A. Tillman, "Biomass cofiring: The technology, the experience, the combustion consequences," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 6, pp. 365–384, 2000.
- [58] E. Dahlquist, *Biomass as Energy Source Resources, Systems and Applications*. 2012.
- [59] N. Krajnc, "Wood fuels handbook", AIEL - Italian Agriforestry Energy Association, pp. 1–40, 2015.
- [60] D. Kauter, I. Lewandowski, and W. Claupein, "Quantity and quality of harvestable biomass from *Populus* short rotation coppice for solid fuel use—a review of the physiological basis and management influences," *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, no. 6, pp. 411–427, 2003.
- [61] A. Dimitriadis and S. Bezergianni, "Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, no. May 2016, pp. 113–125, 2017.
- [62] X. Zhao, W. Liu, Y. Deng, and J. Y. Zhu, "Low-temperature microbial and direct conversion of lignocellulosic biomass to electricity: Advances and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. October 2015, pp. 268–282, 2017.
- [63] A. V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1, pp. 3–22, 1999.
- [64] W. N. Rowlands, a. Masters, and T. Maschmeyer, "The Biorefinery--Challenges, Opportunities, and an Australian Perspective," *Bull. Sci. Technol. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 149–158, 2008.
- [65] A. Demirbas, "Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals," *Energy Sources*, vol. 26, no. 8, pp. 715–730, 2004.
- [66] S. Luo, C. Yi, and Y. Zhou, "Bio-oil production by pyrolysis of biomass using hot blast furnace slag," *Renew. Energy*, vol. 50, pp. 373–377, 2013.
- [67] M. N. Islam, M. U. H. Joardder, S. M. N. Hoque, and M. S. Uddin, "A comparative study on pyrolysis for liquid oil from different biomass solid wastes," *Procedia Eng.*, vol. 56, pp. 643–649, 2013.
- [68] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, 2012.
- [69] T. Dickerson and J. Soria, "Catalytic fast pyrolysis: A review," *Energies*, vol. 6, no. 1, pp. 514–538, 2013.
- [70] C. Di Blasi, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 47–90, 2008.
- [71] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*, Elsevier Inc. 2010.
- [72] C. Quan, N. Gao, and Q. Song, "Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 121, pp. 84–92, 2016.
- [73] L. R. Lynd et al., "Bioenergy and African transformation," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 8, no. 1, p. 18, 2015.
- [74] A. A. Khan, W. de Jong, P. J. Jansens, and H. Spliethoff, "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 21–50, 2009.
- [75] T. Yuan, A. Tahmasebi, and J. Yu, "Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 175, pp. 333–341, 2015.

- [76] J. F. González et al., "Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 9, pp. 3003–3012, 2005.
- [77] Y. Le Brech, L. Jia, S. Cissé, G. Mauviel, N. Brosse, and A. Dufour, "Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 117, pp. 334–346, 2016.
- [78] C. R. Lohri, H. M. Rajabu, D. J. Sweeney, and C. Zurbrügg, "Char fuel production in developing countries - A review of urban biowaste carbonization," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 1514–1530, 2016.
- [79] J. A. Caballero, J. A. Conesa, R. Font, and A. Marcilla, "Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 42, no. 2, pp. 159–175, 1997.
- [80] S. Wang, X. Guo, K. Wang, and Z. Luo, "Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 183–189, 2011.
- [81] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 118–125, 2007.
- [82] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, and Y. Wang, "Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7594–7623, 2014.
- [83] C. L. B. Guedes et al., "Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina," vol. 33, no. 4, pp. 781–786, 2010.
- [84] M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, and R. Dewil, "Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 232–242, 2010.
- [85] A. Demirbas, "Progress and recent trends in biofuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–18, 2007.
- [86] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, and H. Balat, "Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems," *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 12, pp. 3147–3157, 2009.
- [87] A. Demirbas and G. Arin, "An Overview of Biomass Pyrolysis," *Energy Sources*, vol. 24, no. 5, pp. 471–482, 2002.
- [88] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, 1999.
- [89] J. Koppejan, S. Sokhansanj, S. Melin, and S. Madrali, "Status overview of torrefaction technologies," *IEA Bioenergy Task 32*, pp. 1–54, 2012.
- [90] D. Vamvuka, "Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—An overview," *Arch. Thermodyn.*, vol. 35, pp. 835–862, 2011.
- [91] Q. Lu, W. Z. Li, and X. F. Zhu, "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils," *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 5, pp. 1376–1383, 2009.
- [92] L. Basile, A. Tugnoli, C. Stramigioli, and V. Cozzani, "Thermal effects during biomass pyrolysis," *Thermochim. Acta*, vol. 636, pp. 63–70, 2016.
- [93] A. Sharma, Y. Shinde, V. Pareek, and D. Zhang, "Process modelling of biomass conversion to biofuels with combined heat and power," *Bioresour. Technol.*, vol. 198, pp. 309–315, 2015.
- [94] M. Ringer, V. Putsche, and J. Scahill, "Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis," *Nrel/Tp-510-37779*, pp. 1–93, 2006.

- [95] I. Y. Mohammed, F. K. Kazi, S. Yusup, P. A. Alaba, Y. M. Sani, and Y. A. Abakr, "Catalytic intermediate pyrolysis of Napier grass in a fixed bed reactor with ZSM-5, HZSM-5 and zinc-exchanged zeolite-a as the catalyst," *Energies*, vol. 9, no. 4, 2016.
- [96] H. Hassan, J. K. Lim, and B. H. Hameed, "Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 221, pp. 645–655, 2016.
- [97] T. Shun, Z. Zhijun, S. Jianping, W. Qingwen, "Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM- 5," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 4, pp. 641–650, 2013.
- [98] H. M. Morgan *et al.*, "A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals," *Bioresour. Technol.*, vol. 230, pp. 112–121, 2017.
- [99] G. Lyu, S. Wu, and H. Zhang, "Estimation and Comparison of Bio-Oil Components from Different Pyrolysis Conditions," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. 28, pp. 1–11, 2015.
- [100] J. Augustínová, Z. Cvengrošová, J. Mikulec, B. Vasilkovová, J. Cvengroš, and F. Stu, "Upgrading of biooil from fast pyrolysis," 2013.
- [101] V. K. Guda and H. Toghiani, "Altering bio-oil composition by catalytic treatment of pinewood pyrolysis vapors over zeolites using an auger - packed bed integrated reactor system," *Biofuel Res. J.*, vol. 3, no. 3, pp. 448–457, 2016.
- [102] T. Vispute, "Pyrolysis Oils: Characterization, Stability Analysis, and Catalytic Upgrading to Fuels and Chemicals," *Dissertations*, pp. 1–174, 2011.
- [103] R. Maurya, T. Ghosh, H. Saravaia, C. Paliwal, A. Ghosh, and S. Mishra, "Non-isothermal pyrolysis of de-oiled microalgal biomass: Kinetics and evolved gas analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 221, pp. 251–261, 2016.
- [104] D. Yue, F. You, and S. W. Snyder, "Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 66, pp. 36–56, 2014.
- [105] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002.
- [106] M. S. Abu Bakar and J. O. Titiloye, "Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 362–368, 2013.
- [107] A. Imran, E. A. Bramer, K. Seshan, and G. Brem, "Catalytic flash pyrolysis of biomass using different types of zeolite and online vapor fractionation," *Energies*, vol. 9, no. 3, pp. 1–17, 2016.
- [108] A. Veses *et al.*, "Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 162, pp. 250–258, 2014.
- [109] A. Imran, E. A. Bramer, K. Seshan, and G. Brem, "High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate," *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 72–79, 2014.
- [110] W. A. Khanday, G. Kabir, and B. H. Hameed, "Catalytic pyrolysis of oil palm mesocarp fibre on a zeolite derived from low-cost oil palm ash," *Energy Convers. Manag.*, vol. 127, pp. 265–272, 2016.
- [111] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, and Y. Solantausta, "Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 6, pp. 1056–1086, 2007.
- [112] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, West Sussex, England: John Wiley and Sons Lt. 1999.
- [113] E. González-Díaz, J.M. Alonso-López, "Characterization by thermogravimetric analysis of the wood used in Canary architectural heritage," *J. Cult. Herit.*, vol. 23, pp. 111–118, 2017.

- [114] M. E. Babiker, A. R. A. Aziz, M. Heikal, and S. Yusup, "Pyrolysis Characteristics of Phoenix Dactylifera Date Palm Seeds Using Thermo-Gravimetric Analysis (TGA)," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 4, no. 5, pp. 521–524, 2013.
- [115] X. Wang *et al.*, "Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics," *Bioresour. Technol.*, vol. 219, pp. 510–520, 2016.
- [116] A. A. Rahman, N. Abdullah, and F. Sulaiman, "Temperature Effect on the Characterization of Pyrolysis Products from Oil Palm Fronds," *Adv. Energy Eng.*, vol. 2, pp. 14–21, 2014.
- [117] H. Haykiri-Acma, "The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, no. 2, pp. 211–216, 2006.
- [118] J. Saldarriaga, A. Pablos, R. Aguado, M. Amutio, and M. Olazar, "Characterization of lignocellulosic biofuels by TGA," *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 585–588, 2012.
- [119] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, and A. H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. 2002.
- [120] "Netzsch, 'Industry Plaza.' [Online]. Disponível: <https://www.industry-plaza.com/simultaneous-thermal-analysis-sta-409-p37876.html>. Acedido a 18-4-17."
- [121] A. F. Ferreira, A. P. S. Dias, C. M. Silva, and M. Costa, "Bio-oil and bio-char characterization from microalgal biomass," *V Conferência Nac. Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energ.*, pp. 11–12, 2014.
- [122] C. M. Silva, A. F. Ferreira, A. P. Dias, and M. Costa, "A comparison between microalgae virtual biorefinery arrangements for bio-oil production based on lab-scale results," *J. Clean. Prod.*, vol. 130, pp. 58–67, 2016.
- [123] "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry," *Thermo Nicolet*, pp. 1–8, 2001.
- [124] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, Taylor & Francis Group. 2011.
- [125] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, vol. 8. 2004.
- [126] E. B. Hassan, H. Abou-Yousef, P. Steele, and E. El-Giar, "Characterization of bio-oils from the fast pyrolysis of white oak and sweetgum," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 38, no. 1, pp. 43–50, 2016.
- [127] S. Yorgun and D. Yildiz, "Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 114, pp. 68–78, 2015.

Anexos

Anexo A – Pirólise

Na tabela 12, pode-se verificar as massas das amostras de biomassa usadas nos ensaios de pirólise, bem como as massas dos produtos obtidos (bio-óleo, *bio-char* e bio-gás) nos ensaios de pirólise catalítica e não catalítica, realizados a 400 °C, para obtenção dos respectivos rendimentos em produtos de pirólise.

Tabela 12 - Massa da biomassa e dos produtos líquido, gasoso e sólido obtidos nos ensaios de pirólise catalítica e pirólise não catalítica, realizados a 400 °C.

Amostra de biomassa	Catalisador (20%)	Massa Catalisador (g)	Massa biomassa (g)	Massa bio-óleo (g)	Massa bio-char (g)	Massa bio-gás (g)
Mistura café+chá	Li ₂ CO ₃	2,05	10,01	2,026	3,62	4,364
Mistura café+chá	Na ₂ CO ₃	2,00	10,00	2,680	1,80	5,520
Mistura café+chá	CaCO ₃	2,01	10,04	2,972	3,16	3,908
Casca batata branca	CaCO ₃	2,03	10,01	3,123	2,94	3,947
Casca banana	CaCO ₃	2,01	10,04	2,365	3,59	4,085
Casca banana	Li ₂ CO ₃	2,03	10,02	1,534	3,69	4,796
Casca laranja	CaCO ₃	2,03	10,03	2,249	3,13	4,651
Mistura cascas frutas+batata	Na ₂ CO ₃	2,03	10,04	2,521	1,23	6,289
Mistura biomassa	Mármore	2,00	10,04	3,619	2,54	3,881
Mistura biomassa	Bauxite	2,10	10,02	2,808	2,70	4,512
Mistura biomassa	FCC	2,02	10,03	2,528	2,93	4,572
Mistura biomassa	Calcário	2,18	10,03	2,158	3,06	4,812
Mistura biomassa	Calcário dolomítico	2,02	10,06	2,565	3,13	4,365
Borras de café	-----	-----	10,01	4,193	2,46	3,357
Borras de chá	-----	-----	10,00	1,849	4,32	3,831
Casca batata branca	-----	-----	10,08	3,111	3,36	3,609
Casca avelã	-----	-----	10,01	3,969	3,17	2,871
Casca noz	-----	-----	10,03	3,065	3,07	3,895
Casca banana	-----	-----	10,00	2,355	4,14	3,505
Casca batata doce	-----	-----	10,04	2,700	3,44	3,900
Casaca amêndoa	-----	-----	10,04	3,234	2,69	4,116

Tabela 13 - Rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise não catalítica, a 400 °C, para cada amostra de biomassa.

Amostra de biomassa	Bio-óleo (%)	Bio-char (%)	Bio-gás húmido (%)
Borras de café	41,9	24,6	33,5
Borras de chá	18,5	43,2	38,3
Casca batata branca	30,9	33,3	35,8
Casca batata doce	26,9	34,3	38,8
Casca noz	30,6	30,6	38,8
Casca avelã	39,7	31,7	28,7
Casca amêndoa	32,2	26,8	41,0
Casca banana	23,6	41,4	35,1

Tabela 14 - Rendimentos (% mássica) dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica, a 400 °C para cada amostra de biomassa, realizados com carbonatos alcalinos.

Amostra de biomassa	Catalisador (20%)	Bio-óleo (%)	Bio-char (%)	Bio-gás húmido (%)
Casca batata branca	CaCO ₃	31,2	29,4	39,4
Casca banana	CaCO ₃	23,6	35,8	40,7
Casca banana	Li ₂ CO ₃	22,4	31,2	46,4
Casca laranja	CaCO ₃	15,3	36,8	47,9
Mist. cascas batata+frutas	Na ₂ CO ₃	25,1	12,3	62,6
Mist. café+chá	CaCO ₃	29,6	31,5	38,9
Mist. café+chá	Na ₂ CO ₃	26,8	18,0	55,2
Mist. café+chá	Li ₂ CO ₃	20,2	36,2	43,6

Tabela 15 - Rendimentos (% mássica) dos produtos de pirólise catalítica e não catalítica, realizada a 400 °C, para a amostra de mistura de biomassa.

Catalisador (20 %)	Bio-óleo (%)	Bio-char (%)	Bio-gás húmido (%)
Mármore	36,0	25,3	38,7
Bauxite	28,0	26,9	45,0
Calcário	25,5	31,1	31,1
Calcário Dolomítico	21,5	30,5	43,4
FCC desactivado	25,2	29,2	45,6
-----	19,0	30,0	31,0

Anexo B – Análise ao bio-óleo de pirólise

Tabela 16 - Valores da fracção volátil do bio-óleo obidos através da destilação simulada por Termogravimetria (TG).

Amostra de biomassa	Fracção Volátil (%)
Sem catalisador	
Casca amêndoa	51,26
Casca noz	43,51
Casca avelã	46,37
Borras café	24,40
Borras chá	55,84
Casca banana	67,15
Casca batata branca	48,44
Casca batata doce	55,36
Com carbonatos alcalinos	
Casca banana, Li_2CO_3	68,34
Casca banana, CaCO_3	80,25
Casca batata branca, CaCO_3	67,15
Casca laranja, CaCO_3	63,21
Mist. Cascas frutas + cascas batata, Na_2CO_3	74,02
Café + chá, Na_2CO_3	71,77
Café + chá, Li_2CO_3	42,62
Café + chá, CaCO_3	63,21
Com resíduos industriais	
Mistura s/ catalisador	54,07
Mistura c/ calcário	39,69
Mistura c/ calcário dolomítico	43,01
Mistura c/ mármore	59,72
Mistura c/ bauxite	50,68
Mistura c/ FCC desactivado	36,03

Low Temperature Catalyzed Pyrolysis of Alimentary Waste Biomass

Ana Paula Soares Dias¹, Nicole de Jesus², Jaime Puna^{1,2*}

¹LAETA, IDMEC, CERENA, Instituto Superior Técnico, Universidades de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

²ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, DEQ/CEEQ, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

*✉jpuna@deq.isel.ipl.pt

In an energy dependent society, the search for alternative renewable fuels is mandatory. Food waste is an unexploited energy source, which mostly ends up decomposing in landfills releasing greenhouse gases. Biomass can be converted into fuels, and valuable chemicals, through thermochemical processes. Among such processes, pyrolysis, the thermal decomposition of organics in inert atmosphere, is reported to be a promising route to produce renewable fuels [B]. The main goal of pyrolysis is to convert biomass into a liquid (bio-oil) which can be used directly as fuel or as feedstock in refineries. A solid (bio-char) and gas (bio-gas) are co-produced with bio-oil. Usually the bio-oil obtained by pyrolysis presents high acidity, oxygen content and high viscosity. Such negative characteristics of bio-oil can be ameliorated using catalyzed pyrolysis [C].

The as received biomass, coffee and tea grounds, was washed and dried overnight (60°C, 0% humidity) and reduced to powder using a blade blender. The powdered biomass was characterized by thermogravimetry, under N₂, to simulate pyrolysis. The thermograms were acquired at 30°C/min using a Netzsch *Pegasus* equipment. The thermal decomposition profile was used to compute the composition of each biomass and to choose the pyrolysis temperature. The fixed bed pyrolysis tests were performed using a tubular pyrex reactor as described elsewhere [A]. For the catalyzed tests the powdered biomass was mixed with 20% (w/w) of alkaline and alkaline earths carbonates (Na, Li and Ca). The bio-oil was characterized by FTIR-ATR and the bio-gas by GC. The bio-char was characterized by Raman spectroscopy, SEM and thermogravimetry under air flow.

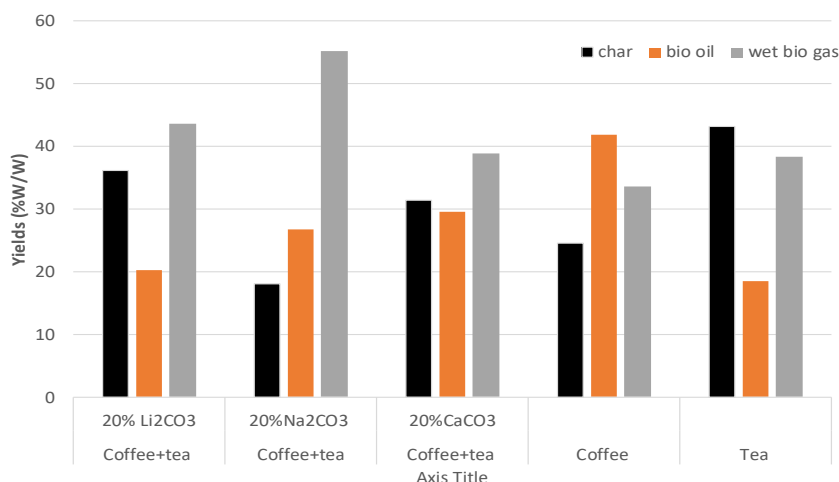


Figure 1- Pyrolysis yields obtained using 20% (w/w) of alkali carbonate catalysts (Na, Li and Ca). Unanalyzed pyrolysis tests are displayed for comparison.

Data in Figure 1 show bio-oil yields lower than 42% allowing to classify the process as intermediate pyrolysis. The composition of biomass plays an important role on the pyrolysis behavior and products distribution (solid, liquid and gas). The use of alkali carbonate catalysts promotes improved gasification of biomass and reduces the oxygen content of bio-oil

References

- [A] C.M. Silva, A.F. Ferreira, A.P. Dias, M. Costa, *Journal of Cleaner Production*, 130 (2016) 58-67
- [B] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62 (2017) 33-86
- [C] G. Kabir, B.H. Hameed, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017) 945–967

